

**SINTERVERHALTEN UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON ZnO-MODELLVARISTOREN,
HERGESTELLT NACH DEM REAKTIONSSPRÜH-
UND MIXED-OXIDE-VERFAHREN**

KATHARINA SEITZ

Disbui. München

1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0021

**SINTERVERHALTEN UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON ZnO-MODELLVARISTOREN,
HERGESTELLT NACH DEM REAKTIONSSPRÜH-
UND MIXED-OXIDE-VERFAHREN**

**Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München**

**vorgelegt von
Katharina Seitz
München 1989**

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. A. Weiß
2. Prof. Dr. K. Hartl

Tag der Einreichung: 23. 5. 1989

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 7. 1989

INHALT

0. INHALTSVERZEICHNIS	1
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	9
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	13
2.1. Varistoren	13
2.1.1. Einleitung	13
2.1.2. Herstellung von ZnO-Varistoren	13
2.1.3. Zusammensetzung und Mikrostruktur	14
2.1.4. Kenngrößen und Eigenschaften	18
2.1.5. Varistormodellvorstellungen	23
2.2. Nichtkonventionelle Pulverpräparationsmethoden	28
2.2.1. Allgemein	28
2.2.2. Überblick über nichtkonventionell präparierte Varistoren	33
2.3. Allgemeine Überlegungen zum Sintervorgang	36
2.3.1. Schwindung ohne Beteiligung einer flüs- sigen Phase	37
2.3.2. Flüssigphasensintern	43
3. EXPERIMENTELLE METHODEN	46
3.1. Probenpräparation	46
3.1.1. Übersicht	46
3.1.2. Pulverpräparation nach dem Reaktions- sprüh-Verfahren	48
3.1.2.1. Herstellung der Stammlösungen	48
3.1.2.2. Herstellung der Lösungen für das Reaktionssprühen	49
3.1.2.3. Reaktionssprühen	49
3.1.3. Calcination	52
3.1.4. Mahlung	52
3.1.5. Formgebung	53
3.1.6. Sinterbrand	53
3.1.7. Konventionelle Probenpräparation	54

3.2. Chemische Analyse	55
3.2.1. Kontrolle der Verunreinigungen	55
3.2.2. Kontrolle der Stöchiometrie	55
3.3. Thermische Analyse	56
3.3.1. Thermogravimetrie	56
3.3.2. Differenzthermoanalyse und Differenz- Leistungs-Kalorimetrie	57
3.3.3. Dilatometrie	58
3.4. Partikelanalyse	60
3.4.1. Teilchengrößenverteilung	60
3.4.2. Morphologie	60
3.4.3. Spezifische Oberfläche	60
3.5. Phasenanalyse	62
3.5.1. Röntgendiffraktometrie bei Raumtem- peratur	62
3.5.2. Schnelle Röntgendiffraktometrie bei hohen Temperaturen	64
3.6. Gefügeanalyse	66
3.7. Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	68
3.7.1. Probenvorbereitung	68
3.7.2. Automatischer U/I-Meßplatz	69
3.7.3. Messung des Energieabsorptionsvermögens	71
3.7.4. Bestimmung des Degradationsverhaltens	73
 4. CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSMATERIALIEN	 76
4.1. Partikelanalyse	76
4.1.1. Morphologie	77
4.1.2. Teilchengröße	82
4.1.3. Spezifische Oberfläche	87
4.1.4. Diskussion	91
4.2. Thermische Analyse	92
4.2.1. Zersetzungscharakteristik der Aus- gangsmaterialien	92
4.2.2. Unzersetzte Phasen in reaktionsge- sprühten ZnO-Pulvern	96
4.2.3. Diskussion	98
4.3. Chemische Analyse	99
4.3.1. Verunreinigung	99
4.3.2. Stöchiometrie der hergestellten Pulver	100
4.3.3. Diskussion	103

4.4. Phasenanalyse	104
4.4.1. Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur	105
4.4.1.1. Reaktionsgesprühte, undotierte A- und N-Pulver	105
4.4.1.2. Reaktionsgesprühte, dotierte A-Pulver	110
4.4.1.3. Reaktionsgesprühte, dotierte N-Pulver	114
4.4.1.4. Vergleich zwischen A- und N- Pulvern	117
4.4.2. Hochtemperaturrentgendiffraktometrie	119
4.5. Reproduzierbarkeit von reaktionsgesprühten ZnO-Pulvern	128
4.6. Diskussion der Pulvereigenschaften	130
 5. CHARAKTERISIERUNG DER GESINTERTEN KERAMIK	 132
5.1. Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung	132
5.1.1. Schwindungsverhalten und Gefügeent- wicklung von undotiertem ZnO	134
5.1.2. Schwindungsverhalten und Gefügeent- wicklung bei dotierten Proben ohne Flüssigphase	139
5.1.3. Schwindungsverhalten und Gefügeent- wicklung bei dotierten Proben mit Flüssigphase	150
5.1.4. Zusammenstellung der Dilatometerergebnisse	170
5.1.5. Diskussion	171
5.2. Elektrische Messungen	174
5.2.1. U/I-Kennlinien bzw. E/J-Kennlinien	175
5.2.1.1. Elektrisches Verhalten in Abhän- gigkeit von der Zusammensetzung	176
5.2.1.2. Einfluß der Haltezeit auf die elektrischen Eigenschaften	189
5.2.2. Energieabsorptionsverhalten	190
5.2.3. Langzeitverhalten	194
5.2.4. Diskussion	195
 6. SCHLUSSBETRACHTUNGEN	 197
 7. LITERATURVERZEICHNIS	 199

0. INHALTSÜBERSICHT

Varistoren sind nichtohmsche Widerstände, deren Widerstandswert mit steigender Spannung abnimmt. Die wichtigsten Vertreter sind auf der Basis von ZnO aufgebaut. Sie dienen als Überspannungsschutz in der gesamten Elektrotechnik, sowohl im Hoch- als auch im Niederspannungsbereich. Neben dem Schutz bei Blitzeinschlägen in Freiluftleitungen und bei Überspannungen durch Schaltvorgänge im Netz finden Varistoren vermehrt Anwendung zum Schutz von empfindlichen Halbleiterbauelementen. Diese neuen Anwendungsmöglichkeiten stellen neue Anforderungen an die Varistorproduktion. Bei der Herstellung sind chemische Reaktionen im festen Zustand mit und ohne Beteiligung einer Schmelzphase entscheidend. Es ist seit langem bekannt, daß für solche Reaktionen, bei denen auch Korngrenzen- und Volumendiffusion in Feststoffen eine wichtige Rolle spielen, die Eigenschaften der Ausgangskomponenten, wie z.B. Teilchengröße, homogene Verteilung der Dotierungen usw. ausschlaggebend sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zur Herstellung der Ausgangspulver von ZnO -Modellvaristorsystemen das Reaktionsprüh-Verfahren erprobt werden. Bei diesem Verfahren wird eine Lösung, welche die verschiedenen Komponenten enthält, in einem heißen Reaktionsrohr versprüht. Die in den Tröpfchen gelösten Verbindungen werden in einem Schritt getrocknet und zu Oxiden zersetzt.

Die entstandenen Pulver wurden mit Hilfe eines Zyklons abgeschieden. Die Herstellungsparameter wurden variiert und der Einfluß von verschiedenen Ausgangsmaterialien auf die Pulvereigenschaften untersucht. Es wurden Acetate und Nitrate der Hauptkomponente Zink und der vier wichtigsten Dotierungselemente Kobalt, Mangan, Wismut und Antimon verwendet. In einem zweiten Teil wurden die Auswirkungen dieser Pulvereigenschaften auf das Sinterverhalten und die Gefügeentwicklung untersucht. Die elektrischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von den Gefügeunterschieden betrachtet. Zu allen reaktionsgesprühten Proben wurden analoge Proben konventionell präpariert und die Eigenschaften verglichen.

Im einzelnen wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

I. Herstellung und Charakterisierung der Pulver

1. Folgende Pulverzusammensetzungen wurden präpariert:

- ZnO aus Acetat (A-ZnO) und ZnO aus Nitrat (N-ZnO)
- A-ZnO bzw. N-ZnO dotiert mit Co oder Mn oder Bi oder Sb
- A-ZnO bzw. N-ZnO dotiert mit Co, Mn, Bi oder Co, Mn, Sb
- A-ZnO bzw. N-ZnO dotiert mit Co, Mn, Bi, Sb.

Die Dotierungsmengen lagen im Prozentbereich. Als Ausgangsmaterialien wurden für die A-Pulver in Wasser bzw. verdünnter Essigsäure gelöste Acetate und für die N-Pulver in Wasser bzw. verdünnter Salpetersäure gelöste Nitrate verwendet. Zum Vergleich wurden analoge Pulverzusammensetzungen nach dem konventionellen Verfahren durch Mischen der Oxide hergestellt (Mixed-Oxide-Verfahren).

2. Durch das Reaktionssprühen wurden Hohlkugeln erhalten, deren Morphologie von den verwendeten Ausgangsmaterialien abhängig war. Die Acetate führten zu Teilchen mit dem Aussehen von getrockneten Rosinen, die Nitrate zu mehr runden Teilchen mit einem Loch und einer schwammartigen Oberfläche. Die Hohlkugelform machte eine Mahlung erforderlich, da beim Sintern der innere Hohlraum schwer zu entfernen war.
3. Die Teilchengrößenverteilungen wurden mit einem Lasergranulometer gemessen. Bei den dotierten A-Pulvern lagen die d_{50} -Werte zwischen 8,5 und 17 μm und bei den N-Pulvern zwischen 9,5 und 14,5 μm . Nach einer zweistündigen Calcination bei 600°C und einer anschließenden Mahlung zeigten die A-Pulver d_{50} -Werte zwischen 2,1 und 4,4 μm und die N-Pulver zwischen 2,3 und 5,6 μm .
4. Die spezifische Oberfläche der Pulver war von der Lösungszusammensetzung abhängig. A-Pulver, die aus wäßrigen Lösungen präpariert worden waren, zeigten Oberflächenwerte von 37 bis 47 m^2/g , die durch die Calcination bei 600°C auf 5 - 7 m^2/g zurückgingen. Bei Verwendung von verdünnter Essigsäure als

Lösungsmittel blieb die anfänglich hohe spezifische Oberfläche von 26 - 48 m²/g auch nach der Calcination weitgehend erhalten. Pulver aus verdünnten salpetersauren Lösungen wiesen vor der Calcination eine spezifische Oberfläche von nur 8 - 13 m²/g auf, die nach der Calcination auf 6 - 7 m²/g zurückging. Ein Vergleich der Teilchengrößenverteilungen und der spezifischen Oberfläche zeigte, daß sich die Teilchengrößenbestimmung auf Aggregate bezieht.

5. Das verwendete "konventionelle" ZnO bestand aus feinen, globularen Teilchen mit einem d₅₀-Wert von 0,25 µm. Die spezifische Oberfläche betrug 8,8 m²/g. Die konventionellen Dottierungsoxide wurden auf mittlere Teilchengrößen zwischen 1 und 5 µm vorgemahlen und erst dann mit ZnO vermahlen. Die konventionellen Mischungen hatten nach der Mahlung eine spezifische Oberfläche von etwa 8 m²/g.
6. Das Zersetzungsverhalten der Hauptkomponenten Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O und Zn(NO₃)₂ · 4H₂O wurde mittels Differenz-Leistungskalorimetrie und Thermogravimetrie charakterisiert. Zinkacetat zersetzt sich in mehreren Schritten zu ZnO, wobei der letzte exotherm ist. Bei einer Heizrate von 40 K/min in O₂-Atmosphäre ist der Gewichtsverlust bis 420°C abgeschlossen. Bei Temperaturen über 200°C zersetzt sich Zinkacetat nicht nur, sondern es sublimiert auch. Die Zersetzung von Zinknitrat ist endotherm und bis 370°C beendet. Bei höheren Heizraten, wie sie z.B. in der Reaktionsprühapparatur vorliegen, verschieben sich die Reaktionen zu höheren Temperaturen.
7. Die Stöchiometrie der reaktionsgesprühten Pulver wurde mittels plasmaangeregter optischer Emissionsspektralanalyse überprüft. Sie stimmte mit den in den Sprühlösungen vorgegebenen Elementverhältnissen überein. Ausnahmen bildeten Bi- und/oder Sb-dotierte A-Pulver. Durch die Sublimation von Zinkacetat bzw. basischem Zinkacetat, das während der Zersetzung von Zinkacetat entsteht, wurden feine Partikel gebildet, die nicht im Zyklon abgeschieden werden können. Da-



mit trat ein Verlust von ZnO auf und die Dotierungen reicherten sich im abgeschiedenen Pulver an. Kobalt und Mangan als Dotierungen sublimierten aufgrund ihrer Mischkristallbildung mit basischem Zinkacetat ebenfalls, so daß bei A-Pulvern, die nur mit Co oder Mn dotiert waren, die Stöchiometrie trotz Sublimation erhalten blieb.

8. Der Phasenbestand der reaktionsgesprühten Pulver wurde röntgenografisch ermittelt. Die uncalcinierten Pulver zeigten stark verbreiterte ZnO-Reflexe mit geringer Intensität, wobei die A-Pulver die stärker verbreiterten Reflexe aufwiesen. Bei einigen Pulvern konnten Reflexe einer zweiten Phase nachgewiesen werden; es handelte sich um die Verbindungen $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese unzersetzten Restphasen machten eine Calcination der Pulver erforderlich. Reflexe von Dotierungsphasen wurden zum Teil erwartet, aber nicht gefunden. Sie lagen unter der röntgenografischen Nachweisgrenze. Nach der zweistündigen Calcination bei 600°C wurden die ZnO-Reflexe schärfer und intensiver. Die Reflexe der zweiten Phasen waren verschwunden. Reflexe der Dotierungsphasen wurden auch hier nicht gefunden.
9. Aus der Linienverbreiterung der ZnO-Reflexe und deren Abhängigkeit vom Beugungswinkel Theta wurde die Kristallitgröße und das Maß an Gitterverspannungen abgeschätzt. Die Kristallitgröße lag nach der Calcination bei den A-Pulvern zwischen 30 und 100 nm und bei den N-Pulvern zwischen 30 und 80 nm. Beide Pulverarten enthielten bedingt durch die Herstellungsmethode Gitterverspannungen, die nach der Calcination weitgehend verschwunden waren. Nur bei Pulvern, die aus Lösungen mit einem hohen Essigsäureanteil und/oder Zitronensäuregehalt hergestellt worden waren, blieb trotz Calcination die Kristallitgröße klein und das Maß an Gitterverzerrungen hoch.

II. Sinterverhalten und Gefügeentwicklung

1. Die unterschiedlichen Pulvereigenschaften des reinen reaktionsgesprühten Zinkoxids führten im Vergleich zum konventionellen ZnO zu einem deutlichen Unterschied im Schwindungsverhalten und in der Gefügeentwicklung. Das konventionelle ZnO verdichtete sehr früh und ergab eine dichte Keramik. Bei der Schwindung handelte es sich um eine Festkörperreaktion, wobei die Korngrenzendiffusion als Transportmechanismus im Vordergrund stand. Bei den reaktionsgesprühten undotierten ZnO-Proben führte die Pulvermorphologie dazu, daß Sintermechanismen dominierten, die nicht zur Schwindung führen. Es entstanden relativ poröse Keramiken.
2. Das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung von ZnO wurden durch die Dotierungskomponenten stark modifiziert. Bei den konventionell präparierten Proben verschoben alle Dotierungen den Schwindungsbeginn zu höheren Temperaturen. Da sich Dotierungen meistens an den Korngrenzen anreichern, stören sie die Korngrenzendiffusion. Die Verdichtung wurde dadurch verlangsamt.
3. Das Verhalten der dotierten reaktionsgesprühten Proben war davon abhängig, ob sich beim Sintern eine Flüssigphase bilden konnte. Ohne Beteiligung einer flüssigen Phase verlief die Verdichtung der dotierten Proben ähnlich wie bei den undotierten Proben. Die Proben verdichteten schlecht und lieferten ein Gefüge mit hoher Porosität.
4. Anders verhielt es sich in Anwesenheit von Bi_2O_3 , das mit ZnO bei etwa 750°C eine eutektische Schmelze ($\text{ZnO} \cdot 13 \text{ Bi}_2\text{O}_3$) bildet, die ZnO gut benetzt. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung dieser Schmelze über alle Teilchen ließ sich für kleine Teilchengrößen bei den reaktionsgesprühten Proben abschätzen, daß die "Schichtdicke" der flüssigen Phase vermutlich zu gering war. Die Teilchen mußten erst wachsen und dadurch die spezifische Oberfläche der Gefügebestandteile abnehmen. Dann war die Schmelze ausreichend, um alle Flächen

zu bedecken, und eine beschleunigte Verdichtung über die Flüssigphase konnte einsetzen. Bei der konventionell präparierten Probe dagegen traten durch die inhomogenere Verteilung von Bi_2O_3 schmelzphasenreiche Bereiche auf, in denen die Verdichtung sofort einsetzen konnte.

5. Bei dem 5-Stoffsystem zeigten die reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben einen deutlichen Unterschied im Sinterverhalten und in der Gefügeentwicklung. In der konventionell präparierten Probe wurde Bi_2O_3 , das ab 750°C eine Flüssigphasensinterung ermöglichen würde, durch die Bildung des Pyrochlors ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{12}$) ab 750°C gebunden und erst durch die Pyrochlorersetzung bei Temperaturen über 900°C wieder freigesetzt. Bei den reaktionsgesprühten Proben bildete sich der Pyrochlor erst bei höheren Temperaturen oder überhaupt nicht, so daß bei niedrigen Temperaturen eine Flüssigphasensinterung auftrat. Die reaktionsgesprühten Proben verdichteten schon bei Temperaturen, die $200 - 300^\circ\text{C}$ niedriger lagen als bei den konventionell präparierten Proben, und wiesen ein homogeneres Gefüge ohne große Poren auf.

III. Elektrische Eigenschaften

1. Alle Proben wurden durch die Feldstärke/Stromdichte (E/J)-Kennlinie charakterisiert. Bei den 2-Stoffsystemen wurde nur für die Bi- oder Sb-dotierten Proben ein schwach nichtlineares Verhalten erwartet und auch gefunden. Mit Co oder Mn dotierte Proben zeigten lineares Verhalten, wobei die Leitfähigkeit dieser Proben den Literaturdaten entsprach. Bei den 2-Stoffsystemen war kein signifikanter Unterschied zwischen den reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben festzustellen.
2. Auch die 4-Stoffzusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Sb}$ zeigte wie erwartet ein nur schwach nichtlineares Verhalten, wobei wiederum kaum Unterschiede zwischen den reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben auftraten. Die Varistor-

feldstärke der reaktionsgesprühten Proben war allerdings höher; dies war konsistent mit der kleineren Korngröße dieser Proben.

3. Die 4-Stoffzusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$ zeigte dagegen einen deutlichen Varistoreffekt. Das elektrische Verhalten dieser Zusammensetzung wurde in Abhängigkeit vom Bi-Gehalt der Proben (0,5 - 2 at%) untersucht. Die Nichtlinearitätskoeffizienten (α -Werte) der N-Proben erreichten Werte bis 32 bei einer Varistorfeldstärke bis zu 1450 V/mm. Die konventionell präparierten Proben erreichten nur α -Werte bis 19 und Varistorfeldstärken von maximal 600 V/mm. Die α -Werte waren abhängig vom Bi-Gehalt, wobei ein niedriger Bi-Gehalt bei den N-Proben die höheren α -Werte brachte. Die Unterschiede in den Varistorfeldstärken waren konsistent mit den Korngrößen.
4. Bei dem 5-Stoffsystem wurden für die reaktionsgesprühten Proben α -Werte bis 34 erzielt, während die konventionell präparierten Proben nur α -Werte bis 20 erreichten. Vor allem die A-Proben waren deutlich besser. Die Varistorfeldstärke war bei allen drei Probentypen ähnlich; dies stimmte mit den Korngrößen überein, die bei dieser Zusammensetzung von der kornwachstumshemmenden Dotierung Sb kontrolliert wurden.
5. Das Energieabsorptionsvermögen der vierfach dotierten Proben wurde durch Anlegen von rechteckförmigen Stromstößen gemessen. Die reaktionsgesprühten Proben zeigten ein deutlich höheres Energieabsorptionsvermögen als die konventionell präparierten Proben und erreichten zum Teil sogar Werte, wie sie für optimierte, kommerzielle Varistoren garantiert werden. Das hohe Energieabsorptionsvermögen der reaktionsgesprühten Proben ist auf das homogene, nahezu fehlerfreie Gefüge zurückzuführen.
6. Die Varistorfeldstärke der reaktionsgesprühten Proben konnte durch Variation der Sinterdauer ohne Verschlechterung der anderen elektrischen Eigenschaften eingestellt werden. Bei den konventionell präparierten Proben dagegen sanken die α -

Werte bei längerer Sinterdauer.

7. Das Verhalten der vierfach dotierten Proben bei Dauerbelastung (Degradationsverhalten) wurde über einen Zeitraum von vier Wochen getestet. Dabei verhielten sich die reaktionsgesprühten Proben wie kommerzielle Varistoren, während sich die konventionell präparierten Proben innerhalb einer Stunde so stark verschlechtert hatten, daß der Versuch abgebrochen werden mußte.
8. Die elektrischen Eigenschaften der reaktionsgesprühten, vierfach dotierten Proben waren aufgrund der vorteilhaften Gefügebildung weitaus besser als die der konventionell präparierten Vergleichsproben. Sie übertrafen damit die Erwartungen bei weitem, obwohl es sich um ein Modellsystem mit nur vier Dotierungen handelte.

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Varistoren sind nichtohmsche Widerstände mit symmetrischer Spannung/Strom(U/I)-Kennlinie, deren Widerstandswert mit steigender Spannung abnimmt. Abb. 1.1 zeigt den typischen U/I -Kennlinienverlauf eines Varistors. Der Name Varistor, gebildet aus der englischen Bezeichnung variable resistor, wird nur auf eine eng begrenzte Gruppe von Bauelementen angewandt, obwohl ein nichtlineares Verhalten auch bei anderen Bauelementen wie z.B. Halbleiterdioden gefunden wird.

ZnO-Varistoren, die neben SiC-Varistoren in der heutigen Technik am gebräuchlichsten sind, finden Anwendung als Überspannungsschutz in der gesamten Elektrotechnik, sowohl im Hoch- als auch im Niederspannungsbereich. Sie schützen in elektrischen Energieversorgungssystemen vor hohen, insbesondere schnell ansteigenden Überspannungen. Spannungen dieser Art entstehen häufig durch Blitzeinschläge in Freiluftleitungen und durch Schaltvorgänge im Netz. Im Niederspannungsbereich ermöglicht oft erst der Einsatz von Varistoren zum Schutz der empfindlichen Halbleiterbauelemente eine kosten- und raumgünstige Herstellung elektronischer Schaltungen. Inzwischen sind für die direkte Montage auf Leiterplatten sehr kleine, sogenannte SMD-Varistoren (surface mounted device) erhältlich.

Das Grundprinzip der Schutzbeschaltung zeigt Abb. 1.2. Der Varistor wird parallel zu dem zu schützenden Bauteil geschaltet. Bei der normalen Betriebsspannung ist der Varistor hochohmig und der Strom fließt durch das geschützte Bauelement. Übersteigt die Spannung einen kritischen Wert, so geht der Varistor in seinen niederohmigen Zustand über und der Strom fließt über den Varistor ab.

Wichtig für alle Anwendungen ist das rasche Einsetzen der Schutzfunktion. Beim ZnO-Varistor werden Ansprechzeiten im Nanosekundenbereich erreicht. Ein weiterer Vorteil des ZnO-Varistors liegt in der hohen elektrischen Belastbarkeit. Durch das polykristalline Gefüge der ZnO-Keramik wird der gesamte Span-

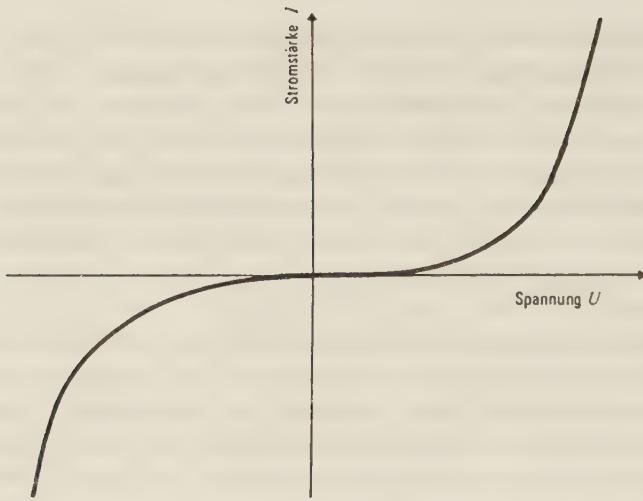


Abb. 1.1 Spannung/Strom-Kennlinie eines Varistors

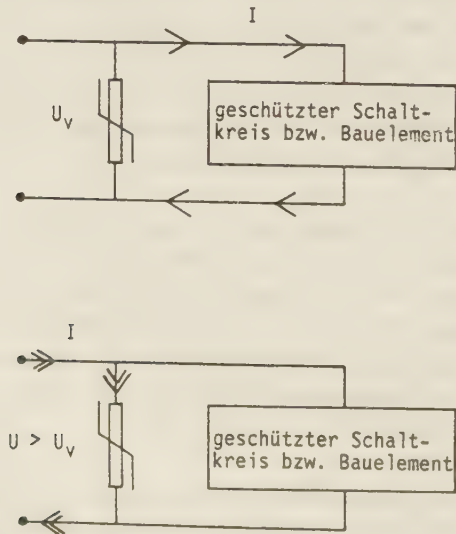


Abb. 1.2 Typische Schutzbeschaltung durch einen parallel geschalteten Varistor

nungsabfall auf viele Einzelübergänge aufgeteilt. Im Gegensatz dazu fällt bei einer entsprechenden Schutzbeschaltung mittels einer Diode (Zenerdiode) die gesamte Spannung an einem einzigen pn-Übergang ab, der durch die hohe Belastung leicht zerstört werden kann.

Der ZnO-Varistor wurde um 1970 in Japan entwickelt /1/. Die ersten Vertreter enthielten 97 mol% ZnO und 3 mol% an verschiedenen Metalloxiden wie Co_3O_4 , MnO_2 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 und Cr_2O_3 . Die ZnO-Varistoren zeigten gegenüber den damals bekannten SiC-Varistoren deutlich verbesserte Eigenschaften. Obwohl bald darauf die Produktion von ZnO-Varistorbauelementen begann, wurden erst Mitte der siebziger Jahre genauere Modellvorstellungen über den Varistoreffekt in Japan /2/ und Amerika /3/ veröffentlicht. Bis heute noch existieren unterschiedliche Theorien über das Zustandekommen dieses Effekts. In der Praxis wurde eine Optimierung der Varistoreigenschaften hauptsächlich durch die Zugabe von immer neuen Dotierungen angestrebt, so daß der Varistor heute etwa zehn verschiedene Dotierungselemente enthält.

Der Varistoreffekt ist ein Korngrenzeffekt und daher kommt der Gefügeausbildung eine große Bedeutung zu. Erst in den jüngeren Forschungsarbeiten /z.B. 4-8/ wird der Einfluß der einzelnen Dotierungen und ihr Zusammenwirken auf die Gefügeentwicklung und die elektrischen Eigenschaften untersucht. Probleme treten vor allem durch eine ungleichmäßige Verteilung der vielen Dotierungen auf, was zu einer inhomogenen Verteilung der Sekundärphasen und zu anomalem Kornwachstum führen kann. Ein inhomogenes Gefüge erlaubt die Ausbildung bevorzugter Strompfade, wodurch eine mikroskopische Überhitzung in der Keramik bewirkt wird, die zur Zerstörung führen kann.

Bei der derzeitigen Varistorproduktion kommt es immer wieder vor, daß einzelne Exemplare die geforderten Spezifikationen nicht erfüllen. Deshalb wird bei jedem einzelnen Varistor, bevor er zum Einsatz kommt, die Varistorspannung, das Leckstromverhalten (vgl. Kap. 2.1.4.2) und die Steilheit der U/I-

Kennlinie getestet. Es würde bereits eine wesentliche Einsparung bedeuten, wenn durch eine reproduzierbarere Herstellung nur noch stichprobenartig geprüft werden müßte.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionssprüh-Verfahren für die Präparation von Pulvern für die Varistorherstellung erprobt. Das Reaktionssprüh-Verfahren ist eine Methode, bei dem eine Lösung, in der die verschiedenen Komponenten enthalten sind, bei hohen Temperaturen versprüht wird und die darin gelösten Stoffe in einem Schritt sowohl ausgetrocknet als auch in Oxide zersetzt werden. Auf diese Weise sollen Pulver mit homogen verteilten Dotierungen, einer hohen spezifischen Oberfläche und einer erhöhten Sinterreaktivität hergestellt werden. Um den Einfluß der Ausgangsmaterialien auf die Pulvereigenschaften zu testen, wurden zum einen Acetate und zum anderen Nitrate als Ausgangsmaterialien für die Lösungspräparation verwendet.

Wie bereits erwähnt, enthält die kommerzielle Varistorrezeptur viele Dotierungen, wodurch eine Zuordnung der verschiedenen Effekte zu den einzelnen Elementen schwierig wird. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Zahl der Dotierungen auf die vier wichtigsten beschränkt, nämlich Kobalt, Mangan, Wismut und Antimon. Zuerst wurde undotiertes ZnO und dann die binären Systeme ZnO mit einer Dotierung untersucht. Das Zusammenwirken der Dotierungen wurde in ausgewählten Vier- und Fünfkomponentensystemen charakterisiert. Als Referenz wurden zu allen nach dem Reaktionssprüh-Verfahren hergestellten Proben entsprechende Pulver mit Hilfe des klassischen Verfahrens (Mischung der Oxide) präpariert und mit den reaktionsgesprühten Systemen verglichen.

Neben einer ausführlichen Charakterisierung der Ausgangspulver wurde das Sinterverhalten und der Einfluß der Dotierungen auf die Gefügeentwicklung sowie die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode und den verwendeten Ausgangsmaterialien untersucht.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Varistoren

2.1.1. Einleitung

Varistoren sind elektrische Widerstände, die durch eine starke Spannungsabhängigkeit gekennzeichnet sind. Ihr elektrisches Verhalten wird durch die empirische Relation

$$I = K \cdot U^{-\alpha} \quad (2.1)$$

beschrieben. Dabei bezeichnen I und U den Strom- und Spannungsabfall am Varistor, K ist eine geometrieabhängige Elementkonstante und α der Nichtlinearitätskoeffizient des Widerstandes. Es können α -Werte bis 100 erreicht werden.

2.1.2. Herstellung von ZnO-Varistoren

Varistoren werden gewöhnlich nach dem klassischen keramischen Verfahren (Mixed-Oxide) hergestellt. Dazu werden die Rohstoffe (Oxide) eingewogen und in PVC-Kugelmøhlen mit Achat- oder ZrO_2 -Kugeln in deionisiertem Wasser 18 Stunden gemahlen. Die Masse wird anschließend abgenutscht, bei 100°C getrocknet und der zerkleinerte Filterkuchen mit organischem Binder (Polyvinylalkohol) versetzt und granuliert. Im technischen Maßstab werden zur Granulatherstellung ZnO und die Dotierungen mit dem organischen Binder und einem Dispergierungsmittel etwa 1 Stunde in einer Dispersionsmøhle gemischt. Aus diesem Schlicker wird durch Versprühen in einem Sprøhturm ein Granulat erhalten.

Das Granulat wird anschließend zu zylinderförmigen Scheiben verpreßt. Die Grünlinge mit einer Gründichte von etwa 57 % der theoretischen Dichte werden getrocknet und die organischen Bestandteile bei 500°C ausgebrannt (entkohlt). Die Sinterung erfolgt an Luft bei 1200 - 1300°C mit Aufheiz- und Abkøhlraten von ca. 3 K/min. Nach dem Abkøhlen wird eine Wärmebehandlung bei 500 - 600°C angeschlossen, um das Degradationsverhalten (Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften des Varistors

im Betrieb) zu verbessern. Energievaristoren werden an den Stirnflächen planparallel abgeschliffen und mit einem ohmschen Kontakt versehen (im Labor Einbrennsilber, bei der technischen Herstellung flammgespritztes Zn oder Al). Elektronikvaristoren erhalten Lötdrähte und werden in Kunststoff eingegossen. Energievaristoren werden entsprechend der gewünschten Ansprechspannung gestapelt und in Keramikgehäuse von einigen Metern Höhe eingebaut.

In der Forschung werden neben dem konventionellen Mixed-Oxide-Verfahren zur Varistorherstellung auch zunehmend chemische Pulverpräparationsverfahren erprobt. Eine Übersicht über die bisher veröffentlichten Experimente gibt Kap. 2.2.2.

2.1.3. Zusammensetzung und Mikrostruktur

In der Literatur, besonders in der Patentliteratur, sind eine Vielzahl von Varistorzusammensetzungen beschrieben. Diese Zusammensetzungen lassen sich in drei Gruppen einteilen. In der ersten wird Bi_2O_3 , in der zweiten Bi_2O_3 kombiniert mit TiO_2 und in der dritten Pr_6O_{11} als wichtigste Dotierung dem ZnO zugesetzt.

Die erste Zusammensetzung mit hohem Nichtlinearitätskoeffizienten $\alpha \approx 50$ wurde von Matsuoka /1/ gefunden. Er verwendete neben ZnO und Bi_2O_3 (0,5 mol%) zusätzlich CoO , MnO , Cr_2O_3 (je 0,5 mol%) und Sb_2O_3 (1 mol%). Die kommerziell bedeutendste Varistorrezeptur hat sich aus dieser entwickelt, es sind aber zusätzlich noch einige Metalloxide als Dotierungen dazugekommen. Diese Varistoren werden als Hochspannungsvaristoren eingesetzt.

Die zweite Gruppe wird als Niederspannungsvaristoren verwendet. Für diese Anwendung werden Bauteile mit großen ZnO-Körnern benötigt. Trontelj et al. /9/ vermuteten, daß durch Ti-Ionen in der Bi_2O_3 -Schmelze anomales Kornwachstum induziert wird. Es entstehen längliche Körner bis etwa 200 μm . Eda et al. /10/ erhielten durch die Zugabe von ca. 100 μm großen ZnO-Impfkri-

stallen zu dem Ausgangspulver nach dem Sintern bis zu 500 μm große Körner.

Das dritte System ZnO mit Pr_6O_{11} , Co_3O_4 und La_2O_3 /11/ gleicht in der Anwendung der ersten Gruppe, konnte sich aber kommerziell nicht in großem Umfang durchsetzen. Die Pr-haltige Phase muß durch Ca-Zusätze stabilisiert werden.

Alle weiteren Ausführungen beziehen sich auf Varistoren, die der ersten Gruppe angehören. Das Varistorgefüge ist polykristallin (Abb. 2.1) und besteht nach dem Sintern bei Temperaturen um 1200°C aus Co- und Mn-dotierten ZnO -Körnern, deren Durchmesser etwa 20 μm beträgt. Die kleinen Körner in den Kornzwickeln mit einem Durchmesser von ungefähr 2 μm sind Zinkantimonspinnelle, die mit Mn, Co und Cr dotiert sind /2/. Daneben werden in den Kornzwickeln, und zum Teil auch an den Korngrenzen verschiedene Wismutoxidphasen gefunden, die Zn und Cr enthalten.

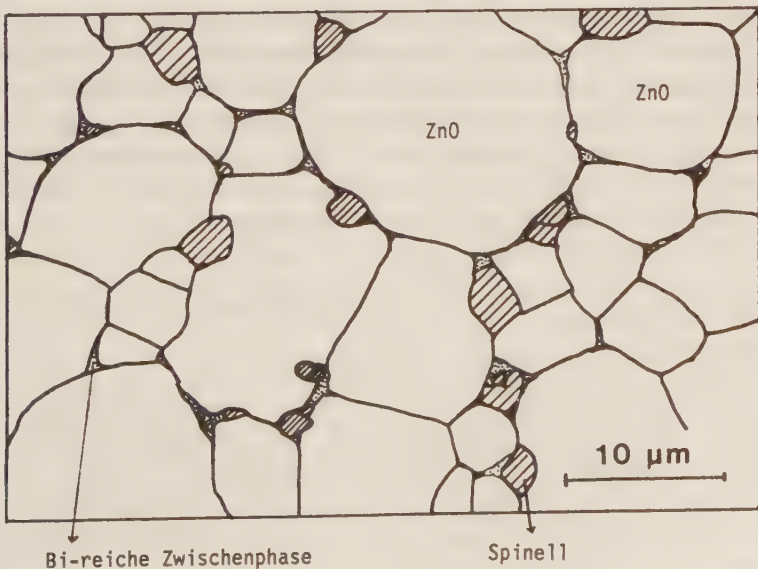
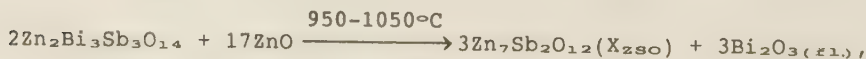


Abb. 2.1 Schematisierte Zeichnung eines Varistorgefüges

In den Randbereichen der ZnO-Körner soll sich die sogenannte varistoraktive Schicht ausbilden, deren Dicke etwa auf 100 nm geschätzt wird. Das Konzentrationsprofil der Sauerstoff- und Zinklücken in dieser Schicht, das sich beim Abkühlen der Probe einstellt, bildet eine Potentialbarriere (Kap. 2.1.5), die für den Varistoreffekt verantwortlich gemacht wird. Nur Korngrenzen, bei denen sich zwei ZnO-Körner direkt berühren, stellen Mikrovaristoren dar /12/. Die Ansprechspannung eines solchen Mikrovaristors beträgt ungefähr 3,5 V /13/. Ein Varistor besteht aus einem komplizierten Netzwerk von in Reihe und parallel geschalteten Mikrovaristoren. Die Ansprechspannung hängt somit von der Keramikhöhe und von der Korngröße ab, während das Energieaufnahmevermögen in erster Linie vom Durchmesser des Varistors bestimmt wird. Eine gleichmäßige Kornverteilung in der Keramik ist damit selbstverständliche Voraussetzung, um eine gleichmäßige Stromdichte zu gewährleisten.

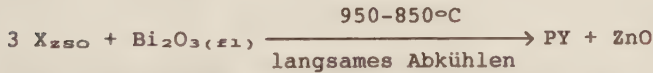
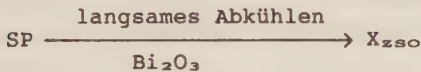
Als erster hat Inada /2/ die Phasenausbildung in Varistoren ausführlich untersucht. Er reduzierte das Vielkomponentensystem auf das ternäre System $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ (ZBS) und beschrieb den Einfluß von Kobalt, Mangan und Chrom auf die Reaktionen, die in diesem Dreistoffsystem beim Aufheizen und Abkühlen ablaufen. Bei Temperaturen über 650°C bildet sich im ZBS-System eine Pyrochlorphase $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (PY), die mit überschüssigem ZnO zu einer polymorphen Phase (X_{ZSO}) des Spinells $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (SP) und flüssigem Wismutoxid weiterreagiert nach



wobei X_{ZSO} als $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ identifiziert wurde /14/. Über 900°C bildet sich zusätzlich aus ZnO und Sb_2O_3 die Spinellphase (SP), die sich zwischen 1000 und 1300°C in X_{ZSO} umwandelt. Die Dotierungen Co, Mn und Cr sollen die SP-Phase stabilisieren und die Umwandlung in X_{ZSO} unterdrücken. SP und X_{ZSO} bilden kleine Partikel, die im Gefüge hauptsächlich in den Kornzwickeln gefunden werden. Sie enthalten gelöstes Co, Mn und Cr. Beim Sintern scheinen sie als Einschlüsse zu wirken, die das Kornwachstum hemmen (Kap. 2.3.1).

Flüssiges Wismutoxid löst große Mengen ZnO sowie etwas Sb_2O_3 und führt durch Materialtransport über die flüssige Phase beim Sintern zur beschleunigten Schwindung (Kap. 2.3.2). Liegt Bi_2O_3 bei der PY-Bildung im Überschuß vor, so bildet das überschüssige Bi_2O_3 schon bei Temperaturen um 750°C eine flüssige Phase. Diese beeinflußt das Gleichgewicht in obiger Gleichung; die Spinellbildung wird zu höheren Temperaturen verschoben.

Beim Abkühlen hängen die auftretenden Reaktionen von der Kühlrate ab. Beim schnellen Abkühlen bildet sich kein PY, das flüssige Wismutoxid kristallisiert als β - oder δ - Bi_2O_3 aus.



Mit einem Hochtemperaturröntgendiffraktometer untersuchte Rußwurm /14/ die Phasenausbildung in kommerzieller Varistorceramik. Er fand, daß Sb_2O_3 bei etwa 400°C unter Sauerstoffaufnahme in Sb_2O_4 übergeht. ZnO und α - Bi_2O_3 reagieren bei 600°C bis 650°C miteinander zur Sillenitphase (isotyp zu γ - Bi_2O_3). Diese Phase schmilzt bei etwa 750°C und reagiert mit ZnO und Sb_2O_4 zu PY. Bei Temperaturen über 800°C bildet sich aus ZnO und dem restlichen Antimonoxid der SP. Über 900°C entsteht weiterer SP und zusätzliches flüssiges Wismutoxid durch die Reaktion von PY mit ZnO . Das Wismutoxid, das beim Abkühlen hauptsächlich in den Kornzwickeln auskristallisiert, besteht meist aus α - Bi_2O_3 und δ - Bi_2O_3 . Durch eine Temperung bei $500 - 600^\circ\text{C}$ wandeln sich diese Phasen fast vollständig in γ - Bi_2O_3 um. γ - Bi_2O_3 hat von den verschiedenen Bi_2O_3 -Modifikationen die geringste Ionenleitfähigkeit. Diese Tatsache wird für das bessere Degradationsverhalten der getemperten Varistoren verantwortlich gemacht /14/.

2.1.4. Kenngrößen und Eigenschaften

2.1.4.1. Kenngrößen

Der Varistor zeigt eine nichtlineare Strom/Spannungs-Kennlinie, die punktsymmetrisch zum Koordinatenursprung ist (Abb. 1.1). Nach Überschreiten einer Schwell- oder Ansprechspannung nimmt das vorher nahezu isolierende Bauteil in überproportionalem Maße Strom auf. Der Innenwiderstand bricht innerhalb von Nanosekunden reversibel zusammen. Der Stromfluß ist im Kennlinienbereich proportional U^α (Gleichung 2.1).

Errechnet wird α unter der Annahme $\alpha = \text{const.}$ als Steigung einer Geraden zwischen zwei Kurvenpunkten U_1, I_1 und U_2, I_2 in der doppeltlogarithmischen Auftragung der U/I -Kennlinie.

$$\alpha = \frac{\log I_2/I_1}{\log U_2/U_1} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log U_2 - \log U_1} \quad (2.2)$$

Je höher der Wert des Koeffizienten α liegt, desto besser ist die Wirkung als Überspannungsbegrenzer. In einem realen Varistor ist α jedoch abhängig vom Arbeitspunkt. In der Varistor-kennlinie (Abb. 2.2) lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

a) Vordurchbruchsbereich

Dieser Bereich wird auch Leckstrombereich genannt. Die Strom/Spannungs-Kennlinie ist annähernd linear ($\alpha \approx 1$) und durch eine starke Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet. Die varistoraktiven Sperrschichten am Kornrand sind hochohmig, der spezifische Widerstand beträgt $10^{-11} \Omega \text{cm}$. Die Temperaturabhängigkeit der Stromstärke bei fester Spannung gehorcht der Gleichung

$$I = I_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (2.3)$$

mit E_a als Aktivierungsenergie, die ein Maß für die Höhe der Potentialbarriere darstellt, die die Ladungsträger überwinden müssen. E_a nimmt Werte zwischen 0,6 und 0,8 eV an /15/.

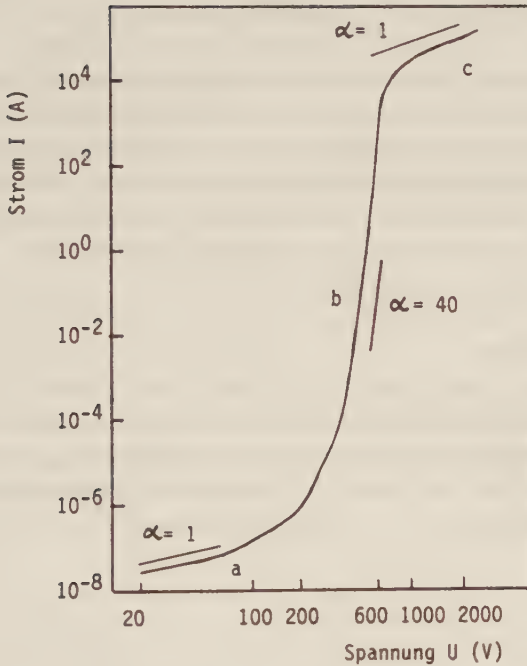


Abb. 2.2 Strom/Spannungs-Kennlinie eines ZnO-Varistors

b) Durchbruchsbereich

Im Durchbruchsbereich spielen sich die für den Varistoreffekt charakteristischen Vorgänge ab; dabei werden die varistoraktiven Randschichten mit zunehmender Spannung leitfähiger. Die Strom/Spannungs-Charakteristik kann durch Gleichung 2.1 gut beschrieben werden und es werden α -Werte bis zu 100 erreicht. Die Ansprechspannung U_v ist als die Spannung definiert, bei der durch den Varistor ein Strom von 1 mA fließt. Aus U_v in Volt und der Bauhöhe h in mm resultiert die spezifische Varistorfeldstärke E_v . Sie ist nur wenig temperaturabhängig.

$$E_v = \frac{U_v}{h} \quad (\text{V/mm}) \quad (2.4)$$

c) Hochstrombereich

Im oberen Bereich weicht die Strom/Spannungs-Kennlinie des realen Varistors von der Idealkennlinie ab. Die varistoraktiven Randschichten sind derart mit Ladungsträgern überhäuft, daß nun die Leitfähigkeit der ZnO-Körner begrenzend auf die Gesamtleitfähigkeit wirkt. Die ZnO-Varistoren zeigen deshalb wieder zunehmend ohmsches Verhalten und die Kennlinie knickt ab.

2.1.4.2. Eigenschaften

Die wesentliche Eigenschaft eines Varistors ist sein nicht-linearer, spannungsabhängiger Widerstand. In Abb. 2.3 wird ein SiC-Varistor mit einem ZnO-Varistor verglichen, zusätzlich ist ein ohmscher Widerstand ($\alpha = 1$) eingezeichnet.

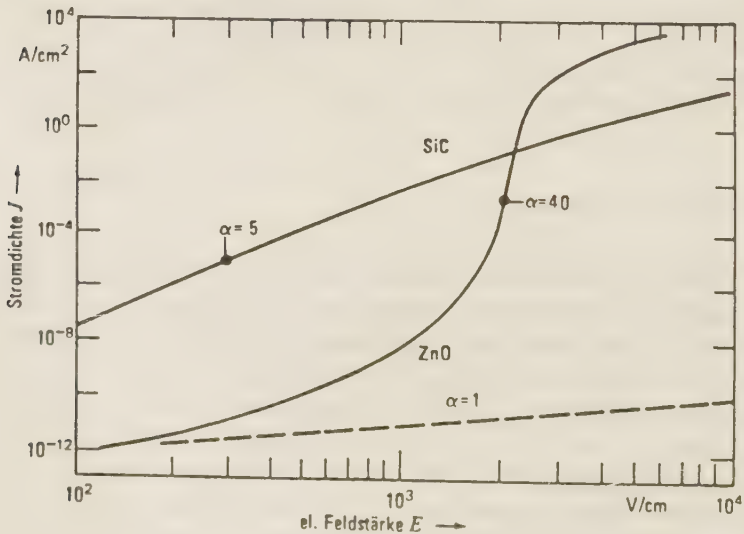


Abb. 2.3 Vergleich der J/E -Kennlinien eines SiC-, eines ZnO-Varistors und eines ohmschen Widerstandes

Die Feldstärke/Stromdichte (E/J)-Kennlinien von Varistoren ändern sich mit der Temperatur, eine starke Temperaturabhängigkeit ist allerdings nur im Leckstrombereich gegeben (Abb. 2.4). Der Temperaturkoeffizient T_k der Spannung im Leckstrombereich ist definiert durch die am Element abfallenden Spannungen bei einer Stromdichte von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei Raumtemperatur (T_1) und bei 115°C (T_2) gemäß:

$$T_k = \frac{(U_{(T_2)} - U_{(T_1)}) \cdot 100}{U_{(T_1)} \cdot (T_2 - T_1)} \quad (\%/K) \quad (2.5)$$

Typische Werte für ungetemperte Varistoren liegen bei $-0,1 \%/K$, für getemperte Varistoren bei $-0,2 \%/K$. Das negative Vorzeichen besagt, daß die am Varistor anliegende Spannung bei Temperaturerhöhung absinkt.

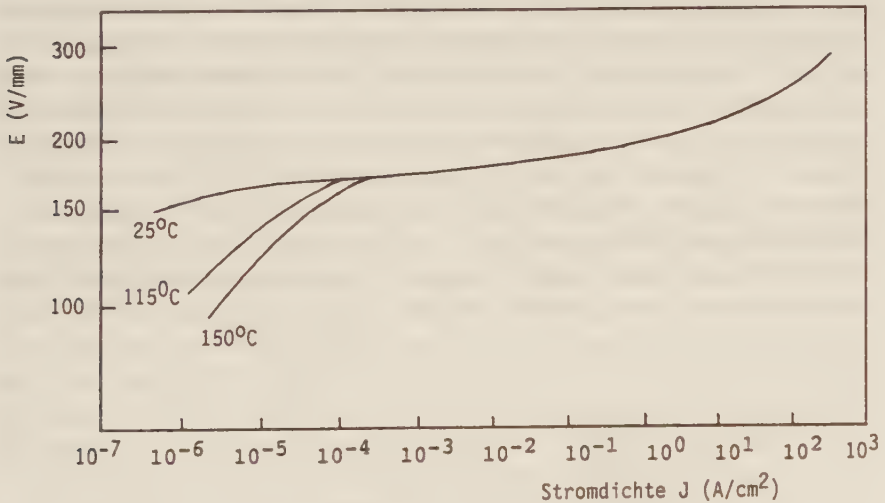


Abb. 2.4 E/J -Kennlinie eines Varistors bei verschiedenen Temperaturen

Die starke Temperaturabhängigkeit (Abb. 2.4) im Leckstrombereich engt den technischen Anwendungsbereich des Varistors ein. Wegen der Halbleitercharakteristik der U/I -Kennlinie, also einer mit steigender Temperatur zunehmenden Leitfähigkeit,

spielt die Eigenerwärmung eine entscheidende Rolle, da sie zur Selbsterstörung des Bauelements führen kann.

Im Betrieb ist der Varistor verschiedenen elektrischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die sein Betriebsverhalten und die Lebensdauer beeinflussen können. Als Folge davon treten Degradationserscheinungen auf, die zur Veränderung der U/I-Kennlinie, aber hauptsächlich zu einem Ansteigen des Leckstromes führen. Das Element erwärmt sich beim Stromdurchfluß, der Leckstrom steigt aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit und das Element erwärmt sich umso mehr, was wiederum den Leckstrom erhöht. Wird insgesamt mehr Leistung aufgenommen als durch Kühlung abgeführt werden kann, so führt dies zu einem thermischen Kippen und damit zur Zerstörung des Varistors. Abb. 2.5 zeigt typische Kurven der Leistungsaufnahme mit der Zeit. Die Kurve a kennzeichnet ein nicht degradierendes Element, die Kurve b ein sich in der Anlaufphase verbesserndes Element (gradierend). Die Kurven c und d charakterisieren degradierende Elemente mit unterschiedlichem Anlaufverhalten. Abgesehen von der Anlaufphase gehorcht das Degradationsverhalten einem $a\sqrt{t}$ -Gesetz; aus der linearen Steigung wird a ermittelt. Für ungetemperte Teile beträgt a ungefähr $+ 0,02 - 0,05 \text{ W}/\sqrt{\text{h}}$, für getemperte Teile ist $a \leq 0 \text{ W}/\sqrt{\text{h}}$ (Kurve a, b). Das Degradationsverhalten wird durch spezielle Dotierungen und eine nach der Sinterung durchgeführte Temperung kontrolliert.

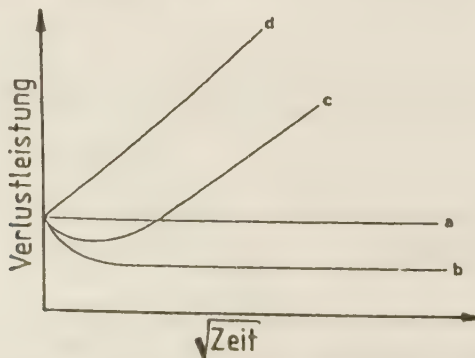


Abb. 2.5 Verschiedene Leistungsaufnahmekurven eines Varistors als Funktion der Zeit

2.1.5. Varistormodellvorstellungen

Der Varistoreffekt wurde bereits 1961 für das binäre System $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ /16/ erstmalig beschrieben. Jedoch war der α -Wert so niedrig, daß das neue System gegenüber den herkömmlichen SiC -Varistoren keinen Vorteil bot. 1971 gelang es dann Matsuoka /1/ in Japan mit dem Mehrkomponentensystem $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$ einen α -Wert größer 40 zu erreichen. Danach begann die Produktion von Varistoren, aber erst Mitte der siebziger Jahre wurden genauere Analysen und Modellvorstellungen über den Varistoreffekt veröffentlicht.

Ein Modell muß folgende Gegebenheiten erklären können:

- 1) hohe Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α bis 100
- 2) eine von Zusammensetzung und Präparationsbedingungen unabhängige Durchbruchsspannung von $U = 3,5\text{V}$ pro Korngrenze /13/
- 3) kleiner negativer T_k der Spannung im Durchbruchsbereich
- 4) starke Temperaturabhängigkeit des Stromes im Vordurchbruchsbereich mit $E_a = 0,6 - 0,8 \text{ eV}$ /15/.

Matsuoka /1/ fand eine massive Fremdstoffschicht (Wismut-oxid) mit einer Dicke von $1 \mu\text{m}$, die die ZnO -Körner umhüllt. Aufgrund der Dicke dieser Schicht schloß er den Tunneleffekt als Erklärung des Varistoreffekts aus, da der Potentialwall dann nur maximal $100 \text{ \AA}$ breit sein dürfte. Matsuoka zeigte auch, daß der Avalanche-Effekt (Lawineneffekt) nicht als Erklärung geeignet ist, da dieser Mechanismus einen positiven T_k zeigt. Er versuchte dagegen, den Varistoreffekt mit Hilfe raumladungsbegrenzter Ströme an einem Isolator mit Haftstellen zu erklären. Dabei werden die Fremdstoffschicht als isolierend und die ZnO -Körner als niederohmig angenommen. Elektronen aus dem Halbleiter (ZnO) werden in diese Isolierschicht injiziert. Wenn in der isolierenden Zwischenschicht Haftstellen mit Akzeptorcharakter vorhanden sind, füllen sich diese mit steigender, anliegender Spannung immer mehr auf, so daß sich die Raumladung vergrößert; der Strom ist dadurch wesentlich geringer als in einem haftstellenfreien Isolator. Sobald alle Haftstellen besetzt

sind, bleiben die injizierten Elektronen beweglich und der Strom steigt steil an. Die Durchbruchsspannung wäre in diesem Modell von der Dicke der Isolierschicht abhängig und α -Werte größer 36 sind damit nicht erklärbar /1/. Tatsächlich kann die Menge der Fremdstoffphasen, die die Dicke der Isolierschichten ändern könnte, in einem weiten Bereich variiert werden, ohne daß die Durchbruchsspannung davon beeinflusst wird.

In der neueren Literatur wird daher von Modellen mit massiven Zwischenschichten Abstand genommen. Mit Hilfe von Rasterelektronen- bzw. Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen konnte nämlich nachgewiesen werden, daß der Großteil der ZnO-ZnO-Korngrenzen nicht durch eine massive Zwischenschicht getrennt ist, wie ursprünglich angenommen. Extrem dünne Schichten können je nach Untersuchungsmethode aber nicht ausgeschlossen werden. Die Werte von Levinson und Philipp /17, 18/ geben eine mögliche Dicke von 10 nm an, auch die Werte von Kemenade /19/ und Klein /20/ liegen größenordnungsmäßig mit 3 bzw. 50 nm in diesem Bereich. Morris /21/ beschreibt das Gefüge ohne kontinuierliche Zwischenschichten, nur eine Bi_2O_3 -Schicht soll an den ZnO-Korngrenzen adsorbiert sein mit einer Dicke kleiner 5 nm. Clarke /22, 23/, und Santhanam /4/ berichten über einen direkten Kontakt bei der Mehrzahl der ZnO-Körner. Mit Mikrokontaktmessungen an isolierten ZnO-Kornpaaren bestätigt Einzinger /13/ diese Vorstellung. Die nichtlineare elektrische Eigenschaft wird damit endgültig als Eigenschaft des Korngrenzbereichs erkannt, d. h. die leitungsbestimmenden Potentialbarrieren liegen nicht zwischen den ZnO-Körnern, sondern im Randbereich der ZnO-Körner.

Art der Potentialbarriere

Allen neueren Modellvorstellungen über den Varistoreffekt liegt die Annahme zugrunde, daß in den ZnO-Kornrändern elektrische Barrieren ausgebildet werden. Nachfolgend sollen drei mögliche Potentialbarrierentypen /24/ beschrieben werden:

- Bei der SIS-Struktur (Semiconductor/Insulator/Semiconductor) liegt eine sehr dünne Isolierschicht ($d \leq 2,5 \text{ nm}$) mit hohem Bandabstand zwischen den gut leitfähigen ZnO-Körnern. Die Isolierschicht besteht aus den zugesetzten Additiven.
- Bei der nin-Struktur (n-Halbleiter/intrinsischer Halbleiter/n-Halbleiter) bilden sich im ZnO-Korn unterschiedliche Dotierungskonzentrationen aus. Dies geschieht dadurch, daß sich beim Sintern Dotierungen an den Korngrenzen anreichern, die Sauerstoff abgeben können, d. h. an den Korngrenzen existiert ein erhöhtes Sauerstoffangebot. Andererseits sind aber Sauerstoffdefektstellen im ZnO-Kristall Donatoren, d. h. eine Sauerstoffdiffusion von den Korngrenzen in die ZnO-Körner bewirkt eine Abnahme der Donatorkonzentration und damit stehen weniger Ladungsträger zur Verfügung. Tatsächlich wurde für Wismut eine erhöhte Konzentration an den Korngrenzen gefunden /25/.
- Nach dem Grenzflächenzustandsmodell erfolgt beim System ZnO-Sauerstoff ein Ladungstransfer in elektronische Grenzflächenzustände, die an Korngrenzen z. B. schon durch den Wechsel der Gitterperiodizität entstehen. Durch den Ladungstransfer bildet sich eine Raumladung aus, die eine Potentialbarriere darstellt.

Mögliche Stromtransportmechanismen

Man nimmt an, daß im Varistor keine prinzipiell neuen Leitungsmechanismen auftreten, sondern daß der Effekt mit den bekannten Durchbruchmechanismen erklärbar sein müßte. In Frage kommen raumladungsbegrenzte Ströme, der Lawinendurchbruch (Avalanche-Effekt), die Feldemission und thermisch aktivierte Ströme /24/.

- Raumladungsbegrenzte Ströme

Mit diesem Modell versuchte bereits Matsuoka /1/ den Varistoreffekt zu erklären (s. o.), aber die Durchbruchsspannung müßte eine quadratische Abhängigkeit von der Zwischenschicht-

dicke aufweisen, die aber nicht im gesamten Kennlinienbereich gefunden wird. Man kann sich vorstellen, daß raumladungsbegrenzte Ströme einen Beitrag zum Stromtransport liefern, aber der Varistoreffekt läßt sich damit nicht vollständig erklären.

- Lawinendurchbruch

Ebenfalls diskutiert wurde der Lawineneffekt /26/, der sich auf Isolierschichten oder Randschichten anwenden läßt. Dabei werden im elektrischen Feld die Ladungsträger so stark beschleunigt, daß durch Stoßionisation neue Ladungsträger erzeugt werden können. Bei diesem Effekt ist ein positiver Temperaturkoeffizient des Stromes und eine von der Dicke der hochohmigen Randschicht abhängige Durchbruchsspannung zu erwarten. Der ZnO-Varistor zeigt keine dieser Eigenschaften.

- Feldemission

Dieser Deutungsversuch beruht auf der Annahme, daß Elektronen durch eine Potentialbarriere tunneln. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt von der Höhe und Breite des Potentialwalles ab. Die geringe Temperaturabhängigkeit im Durchbruchsbereich und ihr Vorzeichen wären mit einem solchen Tunnelmechanismus konsistent. Ohne Zusatzannahmen kann der Tunneleffekt die hohe Steilheit aber nicht erklären. Es werden verschiedene Mechanismen diskutiert, die die Barrierenhöhe mit steigender Spannung stärker verringern.

- Thermisch aktivierte Ströme /27/

Thermisch aktivierte Ladungsträger aus dem Leitungsband besetzen elektronische Zustände an der ZnO-Oberfläche. Die Zahl der besetzten Zustände und damit die Höhe der sich einstellenden Potentialbarriere wird durch die von außen angelegte Spannung beeinflusst. Die Ladungsträger überwinden die Potentialbarriere, wenn diese durch die angelegte Spannung reduziert wird.

Nach dem heutigen Kenntnisstand gibt es keinen Stromtrans-

portmechanismus, der die Varistorkennlinie in ihrer Gesamtheit beschreibt. Dies legt den Schluß nahe, daß am Varistoreffekt mehrere Mechanismen beteiligt sind. Der Vordurchbruchsbereich wird am besten durch thermisch aktivierte Ströme /z. B. 18, 28/ beschrieben und der Durchbruchsbereich durch den Tunneleffekt mit der Zusatzannahme, daß ein die Tunnelstrecke verkürzender Mechanismus vorliegt /z. B. 18, 28, 29/.

2.2. Nichtkonventionelle Pulverpräparationsmethoden

2.2.1. Allgemein

Seit Jahrtausenden ist Ton, der erste keramische Werkstoff überhaupt, das wichtigste Rohmaterial für Töpferwaren, Ziegel und Fliesen. Ton allein ist zur Herstellung von Tonwaren nicht geeignet, da er beim Sintern zu stark schwindet. Als Magerungsmittel werden deshalb Feldspat und Quarz zugesetzt. Die Ausgangsmaterialien kommen in der Natur vor und werden nach der Gewinnung zum Teil aufbereitet und die richtige Korngröße abgetrennt. Die natürlichen Rohstoffe enthalten oft viele Verunreinigungen und schwanken in der Qualität.

Mit fortschreitender Entwicklung wurden die Anforderungen an die Rohstoffe immer größer, so daß für einige Bereiche die Wünsche nach Homogenität und Reinheit nicht mehr erfüllt werden konnten. Für die sogenannte Hochleistungskeramik werden deshalb Produkte der chemischen Industrie als Rohstoffe eingesetzt. Diese werden meist als synthetische oder auch als nichtkonventionelle Rohstoffe bezeichnet, wobei allerdings eine scharfe Trennung zu den natürlichen Rohstoffen nicht möglich ist. Da diese Rohstoffe - im Gegensatz zu den Tönen - meist geringe plastische Eigenschaften besitzen, ist in vielen Fällen der Einsatz von organischen Plastifizierungsmitteln notwendig. Der wesentliche Vorteil der nichtkonventionellen Rohstoffe ist ihre genau bekannte und gleichbleibende chemische Zusammensetzung. Meist fallen sie in geringer Größe und gleichmäßiger Kornform an, so daß eine Mahlung überflüssig wird.

Abb. 2.6 gibt einen Überblick über die verschiedenen Methoden der nichtkonventionellen Pulverpräparation, wie er von Johnson /30/ vorgeschlagen wurde. Die Einordnung der Methoden ist nicht völlig willkürfrei. Die Herstellung von keramischen Pulvern aus wäßrigen Lösungen wird auch als "chemische Pulverpräparation" bezeichnet. Allgemein haben die Lösungstechniken den Vorteil, daß sich verschiedenste Zusammensetzungen relativ leicht mit hoher Reinheit und auch in größeren Mengen präparieren lassen. In der Lösung ist eine homogene Dotierungsverteilung

Pulvergewinnung aus der Lösung (chem. Pulverpräparation)

- Lösungsverdampfung Kodekomposition /31/,
Reaktionssprühen /32, 33, 34, 35/,
Sprühtrocknen /36/,
Gefriertrocknen /37/,
Citrat-Prozeß /38/
- Präzipitation/Filtr. Kopräzipitation (Sonderfall: Oxalat-
fällung von BaTiO_3) /39, 40, 41/
- Lösungsextrak./Filtr. Liquid Drying /42/, Sol-Gel /43/
- Lösungsverbrennung Verbrennung des Lösungsmittels (z.B.
Alkohol) /36/

Pulvergewinnung aus der Gasphase

- Verdampfung/Kondens. Lichtbogen-Verdampfung /44/,
Elektronenstrahlverdampfung /45/,
Rf-Plasma für Oxide und Carbide /46/
- Zersetzung von Gasen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \longrightarrow \text{SiC}$ /47/
 $\text{CH}_3\text{SiH}_3 \longrightarrow \text{SiC}$ /48/
- Gas-Gas-Reaktionen $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ /49/
 $\text{B}_2\text{O}_3 \text{ (s)} \xrightarrow{\Delta T} \text{B}_2\text{O}_3 \text{ (g)} \xrightarrow{+\text{NH}_3} \text{BN}$ /50/
- Gas-Fest-Reaktionen Metallpulver + $\text{O}_2 \longrightarrow \text{Oxide}$

Pulvergewinnung durch Salzzersetzung

- Zersetzung von Carbonaten und Oxalaten /51/

Abb. 2.6 Überblick über verschiedene nichtkonventionelle Pulverpräparationsverfahren /30/

lung gegeben, die allerdings bei der Entfernung des Lösungsmittels erhalten bleiben muß.

Die primitivste Art das Lösungsmittel zu entfernen, ist einfaches Eindampfen der Lösung. Aber dadurch erhält man inhomogene Pulvermischungen mit einer ungünstigen Morphologie der Pulverteilchen. Um dies zu vermeiden, wird die Lösung in kleine Tröpfchen zerstäubt und dann das Lösungsmittel verdampft. Auf diese Weise kann eine Entmischung nur innerhalb der Tröpfchen stattfinden.

Die Tröpfchen können wiederum auf verschiedene Weisen getrocknet werden. Bei der Kodekomposition wird eine Lösung auf eine heiße Platte gesprüht und dadurch das Lösungsmittel entfernt. Die dabei erhaltene Pulvermorphologie ist aber auch nicht überzeugend. Bessere Pulverqualitäten werden erhalten, wenn die Lösungen in kleine Tröpfchen zerstäubt und diese schnell in warmer Luft getrocknet werden (Sprühtrocknen). Einen Schritt weiter geht das Reaktionssprühen, wo die Tröpfchen nicht nur getrocknet, sondern auch sofort in die Oxide zersetzt werden. Beim Gefriertrocknen wird das Lösungsmittel mittels Sublimation entfernt. Die Lösung, zerstäubt in kleine Tröpfchen wird sehr schnell eingefroren und dann durch Vakuumbehandlung getrocknet. Damit werden homogene Pulver mit hoher Oberfläche gewonnen. Ein anderes Verfahren ist der "Citrat-Prozeß", bei dem mit einer großen Menge Zitronensäure eine hochviskose Lösung hergestellt wird. Bei dieser Methode ist nicht die Zerstäubung der Lösung oder die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels entscheidend, um die Homogenität zu erhalten, sondern die Entmischung der Komponenten wird durch das hochviskose Lösungsmittel verlangsamt. Die viskose Lösung wird in einen Ofen getropft, dabei getrocknet und anschließend zersetzt.

Präzipitation/Filtration ist eine der ältesten Methoden. Aus einer homogenen Lösung werden die Bestandteile ausgefällt, meist abfiltriert und anschließend zersetzt. Das Endprodukt kann über die Kontrolle verschiedener Parameter wie pH, Mischungsgeschwindigkeit, Lösungskonzentration, Rührgeschwindigkeit

keit, Temperatur usw. beeinflusst werden. Üblicherweise werden aggregierte Pulver erhalten. Bei Mehrkomponentensystemen spricht man von Kopräzipitation. Beim Ausfällen muß gewährleistet sein, daß alle Komponenten quantitativ ausgefällt und die Homogenität gewahrt bleibt. Die Hydrolyse von metallorganischen Verbindungen ergibt besonders feine und reine Pulver. Dazu werden Alkoxide mit Wasser hydrolysiert und die gebildeten Hydroxide abfiltriert. In Sonderfällen existiert eine Verbindung, die stöchiometrisch dem Endprodukt entspricht, wie dies z.B. bei der Herstellung von BaTiO_3 aus $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ der Fall ist.

Bei Lösungsextraktion/Filtration wird das Lösungsmittel durch Einbringen der Lösung in eine dehydratisierende Flüssigkeit entfernt. Beim sog. Liquid drying wird die Lösung in eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit wie z. B. Aceton gesprüht. Da die Lösungsextraktion nicht sehr schnell geschieht, ist die Homogenität des Pulvers nicht so gut wie bei den anderen Techniken, und diese Methode wird deshalb kaum verwendet. Beim Sol-Gel-Prozeß wird ein Sol in eine dehydratisierende Flüssigkeit eingebracht und damit ein Gel hergestellt, das eine Entmischung verhindert. Das Gel wird abgeschieden und weiter getrocknet. Dieser Prozeß ist schwierig einzuordnen, weil die Herstellung des Sols eine Art Präzipitation ist und in einigen Fällen das Lösungsmittel durch Verdampfung entfernt wird. Mit dieser Methode erreicht man eine hohe Homogenität.

Die Pulverpräparation über die Gasphase hat in letzter Zeit mehr Bedeutung erlangt. Diese Methoden werden für Pulver verwendet, die sonst nur schwer zugänglich sind, wie z. B. SiC und Si_3N_4 . Mit diesen Verfahren werden sehr feine Pulver ohne starke Agglomerate (2 - 200 nm) erhalten, die aufgrund ihrer Feinheit nur sehr schwer abzuscheiden sind. Schwierig ist die Herstellung definierter Mehrkomponentensysteme, wenn die einzelnen Komponenten einen stark unterschiedlichen Dampfdruck besitzen. Die verschiedenen Herstellungsverfahren und einige Anwendungsbeispiele sind in Abb. 2.6 zu finden.

Die thermische Zersetzung von Salzen ist ein wichtiger Schritt bei vielen Verfahren. Bei der konventionellen Präparation werden oft Carbonate verwendet, die sich bei der Calcination zersetzen, wodurch reaktive Pulver erhalten werden. Feines Al_2O_3 -Pulver wurde durch thermische Zersetzung von Ammoniumalaun erhalten. Sogar nichtoxidische Keramiken wie z. B. Carbide wurden durch Oxalatzersetzung unter genauer Kontrolle der Atmosphäre erhalten.

Trotz der erreichten Vorzüge nichtkonventionell hergestellter Pulver haben auch diese Nachteile oder bringen nicht die erhofften Verbesserungen. Die durch chemische Pulverpräparation oft erreichte hohe Oberfläche genügt allein noch nicht, damit ein Pulver bei niedrigen Temperaturen sintert. Denn je kleiner die Teilchen und je höher ihre Oberfläche ist, desto schlechter lassen sich diese Pulver im allgemeinen verarbeiten und desto schwieriger ist es, beim Verpressen eine hohe Gründichte zu erreichen. Eine hohe Gründichte ist aber wichtig um zu vermeiden, daß der Grünling viele große Poren enthält, die sich beim Sintern nicht mehr eliminieren lassen.

Eine Zeit lang betrachtete man Pulver mit ausschließlich gleich großen, runden Teilchen als ideal. Nachdem jetzt solche monodispersen Pulver hergestellt werden können, hat man festgestellt, daß diese Pulver in Teilbereichen zwar sehr regelmäßig geordnet sind (analog einer dichtesten Kugelpackung), aber zwischen den einzelnen Bereichen treten große Fehler auf, die auch nach dem Sintern erhalten bleiben.

Die verschiedenen Probleme lassen sich meist durch eine der Pulverqualität angepaßte Verarbeitungsweise in den Griff bekommen. Für die speziellen Anforderungen, die die moderne High-Tech-Keramik an Pulver stellt, kann aus den verschiedenen Verfahren dasjenige ausgewählt werden, das dem Problem am besten gerecht wird. Ein wichtiger Vorzug gegenüber den Mixed-Oxid-Pulvern ist auf jeden Fall eine homogene Dotierungsverteilung, eine hohe chemische Reinheit und eine reproduzierbare Pulverqualität.

2.2.2. Überblick über nichtkonventionell präparierte Varistoren

Neben dem klassischen Mixed-Oxide-Verfahren werden zur Varistorherstellung auch verschiedene nichtkonventionelle Verfahren erprobt. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine sinnvolle Produktion ohne zu große Ausschußrate ist die Homogenität des Ausgangssystems. Diese wird durch chemische Darstellungsverfahren der Ausgangskomponenten erreicht, insbesondere durch Verfahren, bei denen die verschiedenen Ausgangsstoffe zunächst in eine homogene Lösung gebracht werden. Der Weg über die homogene Lösung wurde auch in der vorliegenden Arbeit gewählt. Von dem erforderlichen Stoffsystem her ergeben sich aber besondere Probleme, da die notwendigen Bi- und Sb-Verbindungen relativ schwerlöslich sind. Dies stellt an das Lösungsmittelsystem besondere Anforderungen und schränkt die experimentellen Möglichkeiten stark ein.

Lauf und Bond /52/ sowie Hohenberger und Tomandl /53/ beschäftigten sich mit der Herstellung von Varistoren nach dem Sol-Gel-Verfahren. Erstere verwendeten als Ausgangsverbindungen Chloride und Nitrate von Zn, Co, Mn, Bi, Sb und Cr. Diese wurden einzeln gelöst und mit NH_4OH als Hydroxide ausgefällt. Diese Hydroxide wurden dann im gewünschten Mengenverhältnis gemeinsam dispergiert. Beim Einengen wurde aufgrund der geringen Teilchengröße ein Gel erhalten, das noch weiter getrocknet wurde. Das homogene Pulver wurde durch Heißpressen verdichtet und die gewünschte Oxidationsstufe der Dotierungen durch eine nachträgliche Erhitzung auf 1000°C in Luft eingestellt. Die α -Werte lagen maximal bei 40, wurden aber nur über den Stromdichtebereich von $10 - 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bestimmt. Das Degradationsverhalten und das Verhalten bei Stromdichten über $10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ wurden nicht untersucht.

Hohenberger und Tomandl /53/ lösten Nitrate bzw. Acetate von Zn, Co, Mn, Bi, Sb und Cr in Ethylenglykol mit Zitronensäure als Komplexbildner. Durch Erhitzen wurde die Lösung in ein amorphes Gel überführt. Die organischen Bestandteile wurden durch eine Pyrolyse bei 450°C entfernt. Nach einer Sinterung

bei 1200°C wurden Korngrößen vergleichbar mit denen kommerzieller Varistoren erhalten. α -Werte von maximal 40 über einen Strombereich von 1 mA bis 10 mA wurden errechnet. Angaben über das Verhalten bei hohen Strömen fehlen.

Dosch et al. /54/ führten eine Mischung aus Zn-, Co- und Mn-hydroxiden mit Oxalsäure in die Oxalate über und erhielten durch eine Calcination bei 600°C das Oxidgemisch. Auf die Oberfläche dieser Pulverteilchen wurde Wismut aufgefällt. Nach dem Sintern zwischen 675 und 740°C wurden Varistoren mit einer Feldstärke von 10 - 100 kV/cm bei einer Stromdichte von 5 A/cm² erhalten. Die α -Werte lagen über 30 für den Stromdichtebereich von 2,5 bis 5 A/cm².

Sonder et al. /55/ lösten ZnO und die anderen Dotierungen Co, Mn, Bi, Sb und Cr in Salpetersäure, fügten zu dieser Lösung Harnstoff und erhitzen, um den Harnstoff zu "schmelzen". Es bildeten sich Amide, die durch eine Calcination bei 675°C zersetzt wurden. Durch Heißpressen wurden Varistoren mit einem feinkörnigen Gefüge erhalten. Die α -Werte lagen zwischen 20 und 30 bei einer Stromdichte von 10⁻³ A/cm². Messungen über einer Stromdichte von 1 mA/cm² fehlen wiederum.

In einem Patent von Kanai et al. /56/ ist eine Art Gefrier-trocknungsmethode zur Varistorherstellung beschrieben. Die Komponenten, hauptsächlich Nitrate, zu denen neben den vorher genannten noch Ni und Si kommen, wurden mit (NH₄)₂CO₃ und Ammoniak einzeln ausgefällt und der Niederschlag abgenutscht. Der Nutschkuchen wurde in einem Gefriertrockner getrocknet. Danach erfolgte die Zersetzung bei 300°C. Die so erhaltenen Ausgangsmaterialien wurden gemischt und zu Varistoren verarbeitet. Es wurden α -Werte zwischen 20 und 23 für den Strombereich zwischen 1 mA und 1 kA angegeben. Das Energieabsorptionsvermögen lag zwischen 190 und 260 J/cm³.

Mit der Herstellung von varistoraktiven Dünnschichten beschäftigten sich Matsuoka /57/ und Eda et al. /58/. Letztere erhielten einen Dünnschichtvaristor durch Sputtern mit einer hoch-

frequenten Wechselfeldspannung (RF-Sputtern) und anschließendem Sintern bei 1200°C. Dazu wurde ein ZnO-Target mit Co-, Mn-, Bi-, Sb- und Cr-Dotierung in Ar/O₂-Atmosphäre auf ein 250°C heißes Quarzsubstrat gesputtert. Die Filme waren etwa 12 µm dick und zeigten eine Ansprechspannung von 10 V.

2.3. Allgemeine Überlegungen zum Sintervorgang

Unter "Sintern" versteht man die Verfestigung und Verdichtung eines Pulvers oder porösen Körpers durch eine Temperaturbehandlung. Das Sintern von keramischem Material wird seit Jahrtausenden empirisch betrieben. In den letzten 50 Jahren setzte aufgrund der gestiegenen technischen Anforderungen und dem Zwang zur Reduzierung des Ausschusses eine wissenschaftliche Untersuchung des Sinterprozesses ein. Eine Sintertheorie sollte die beim Sintern ablaufenden Materialtransportmechanismen und die Einflüsse wichtiger Parameter wie Sintertemperatur, Sinterdauer und Teilchengröße möglichst quantitativ beschreiben. Die komplizierte Abfolge der Prozesse, die beim Sintern zwischen den Pulverteilchen vonstatten gehen, wird vereinfachend in drei Stadien gegliedert:

Im sogenannten Anfangsstadium, bei einer Schwindung bis zu 5 %, bauen sich Materialbrücken zwischen den Körnern (Sinterhalswachstum) auf, wobei sich die Kornform ansonsten nicht verändert. Es liegen nur offene Poren vor, deren Zahl konstant bleibt. Im Zwischenstadium beobachtet man ein Wachsen der Körner. Die Poren schwinden und nehmen in der Zahl ab. Durch Verkleinerung der Porenkanäle entstehen dabei isolierte Poren. Das Endstadium beginnt, wenn die durchgehenden Kanalporen in geschlossene übergegangen sind. Die Porosität beträgt dann noch etwa 5 %. In der Praxis lassen sich diese drei Stadien nicht voneinander trennen, sondern man beobachtet fließende Übergänge im sinternden Pulverkörper.

Die treibende Kraft für das Sintern ist das Bestreben jedes Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen. Ein Einphasensystem verringert seine Energie durch Reduzierung aller äußeren (Begrenzungsflächen des Pulverkörpers, Wände von außen zugänglicher Poren) und inneren Oberflächen (Wände eingeschlossener Poren, Korngrenzen) sowie durch einen Abbau der Strukturdefekte. Die Vorgänge beim Sintern sind am besten bei einphasigen Systemen verstanden, bei denen sich nur die Geometrie und Größe der Grenzflächen, nicht aber die Zusammensetzung

oder der Kristallaufbau ändern. Aber selbst für den einfachsten Fall ist eine theoretische Beschreibung der Sinterkinetik schwierig.

2.3.1. Sintern ohne Beteiligung einer flüssigen Phase

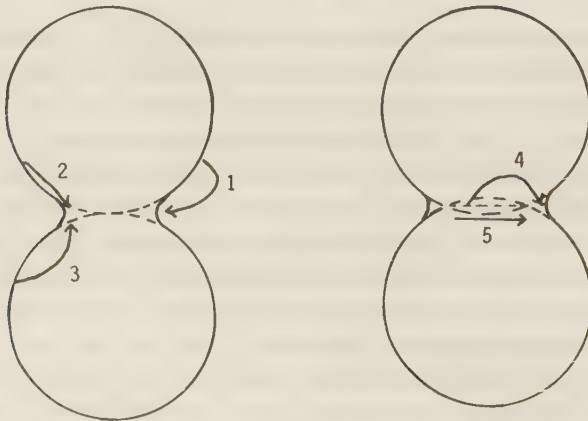
a) Anfangsstadium

Als einfaches Modell dienen zwei sich berührende Kugeln, zwischen denen sich ein Sinterhals ausbildet (Abb. 2.7). Da der Dampfdruck der konvex gekrümmten Oberfläche der Kugeln höher ist als der des konkav gekrümmten Sinterhalses, kann Substanz von der Kornoberfläche verdampfen und im Hals kondensieren. Dieser Mechanismus wird Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus (1) genannt.

In der Keramik ist meist die Diffusion der vorherrschende Mechanismus gegenüber Mechanismus (1). Dabei ist die Diffusion umso größer, je mehr Leerstellen im Gitter vorhanden sind. Die Überlegungen zum Gleichgewichtsdampfdruck über ebenen und gekrümmten Flächen gelten nicht nur für Atome, sondern auch für Gitterleerstellen ($\hat{=}$ Atome ohne Masse). Anstelle des Dampfdruckes steht jetzt die Konzentration der Leerstellen. Diese Konzentration ist hinter einer konkaven Oberfläche größer und hinter einer konvexen kleiner als hinter einer ebenen Fläche. Dieser Konzentrationsgradient bewirkt, daß die konkaven Bereiche als Leerstellenquellen und die konvexen als Leerstellensenken wirken. In umgekehrter Richtung zu dem Leerstellenstrom erfolgt ein Materietransport. Man spricht von Oberflächen-, Volumen oder Korngrenzflächendiffusion. Bei der Oberflächendiffusion (2) diffundiert Substanz von der Oberfläche zum Hals und im Gegenzug Leerstellen vom Hals zur Oberfläche. Dabei wird zwar der Teilchenkontakt am Hals verstärkt, aber die Zentren der Teilchen nähern sich nicht, d. h. es tritt keine Schwindung auf. Die Leerstellen können nicht nur an der Oberfläche verschwinden, sondern auch an der Grenzfläche. Der Diffusionsweg kann dabei entlang der Grenzfläche oder über das Volumen laufen. Man spricht dann von einer Korngrenzen- (5) oder Volumendiffusion

(4). Durch die Diffusion der Leerstellen zur Grenzfläche, d. h. durch die Gegendiffusion von Substanz von der Grenzfläche zum Hals verringert sich der Abstand der Teilchen; sie führt also zu einer Schwindung und Abnahme der Porosität.

Da der Dampfdruck vieler keramischer Materialien meist gering ist, hat Mechanismus (1) unter der Annahme einer homogenen Temperaturverteilung keinen großen Anteil an den Sinterprozessen. Anders verhält es sich jedoch, wenn an der Probe ein Temperaturgradient anliegt (z. B. Temperaturgradient im Sinterofen), dann kann dieser Mechanismus ein beträchtliches Ausmaß annehmen. Da es sich bei allen Transportvorgängen um thermisch aktivierte Prozesse handelt, ist die Geschwindigkeit mit der die einzelnen Mechanismen ablaufen und somit auch ihr Anteil am Gesamtprozeß sehr stark temperaturabhängig.



- | | | |
|---|---|------------------------|
| (1) Verdampfung - Kondensation | } | ohne

Schwindung |
| (2) Oberflächendiffusion | | |
| (3) Volumendiffusion,
von der Oberfläche ausgehend | | |
| (4) Volumendiffusion,
von Korngrenzen ausgehend | } | mit |
| (5) Korngrenzflächendiffusion | | |

Abb. 2.7 Schematische Darstellung der verschiedenen Materialtransportmechanismen

Diese Modellvorstellungen von Kuczynski /59/ haben einen entscheidenden Beitrag zum phänomenologischen Verständnis des Schwindungsvorganges geliefert. Aus der Extrapolation der Mittelpunktsannäherung von zwei Kugeln auf die Längenänderung des gesamten Formkörpers bei der Sinterung werden für die verschiedenen Schwindungsmechanismen Potenzgleichungen abgeleitet. Je nach Wert der Exponenten wird auf einen bestimmten Diffusionsmechanismus geschlossen. Die daraus entwickelten quantitativen Beschreibungen (Kingery /60/, Coble /61/) sind aber aufgrund der stark vereinfachten Geometrie der Modelle oft nicht in der Lage, das Schwindungsverhalten realer Pulver angemessen zu beschreiben. Es gibt verschiedene Bemühungen, die theoretischen Ansätze auf reale Pulver zu übertragen /z. B. 62, 63/.

b) Zwischenstadium

Fortschreitendes Sintern führt zu weiterem Wachstum der Sinterhalse und Annäherung der Körner bei den entsprechenden Mechanismen. Die Geometrien ändern sich dadurch deutlich. Das Gefüge besteht jetzt aus vielen, in ihrer Form noch erkennbaren Körnern und kanalförmigen Poren. Die kanalförmigen Poren schwinden im Laufe der Sinterung und werden dadurch instabil. Sie formen sich zu isolierten Poren um. Zu diesem Zeitpunkt liegt noch eine Restporosität von etwa 5 % vor und es erfolgt der Übergang zum Endstadium.

Als Sintermodell für das Zwischenstadium muß das gesamte Gefüge berücksichtigt werden. Man kann dabei entweder das Kornwachstum oder die Porositätsabnahme betrachten. Coble /64/ ging letzteren Weg. Er stellte die Sintergleichung 2.6 für die Änderung der Porosität mit der Zeit auf, indem er zunächst zylinderförmige Poren annahm, von deren Oberfläche aus Leerstellen an die Korngrenzen diffundieren.

$$P_0 - P = K \cdot \ln(t/t_0) \quad (2.6)$$

P_0 ist die Porosität zum Zeitpunkt t_0 und P die Porosität zur

Zeit t . In der Größe K sind die spezifischen Daten für das Korn, wie z. B. Oberflächenenergie, Atomvolumen, Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante des Kornwachstums enthalten. Trotz der starken Vereinfachungen hat sich diese Gleichung gut bewährt.

c) Endstadium

Beim Sintern schwindet der Formkörper nicht nur, d. h. es werden Poren eliminiert, sondern es wachsen auch die Körner. Im Endstadium des Sinterns wird als Modell das Verhalten eines dichten Körpers betrachtet.

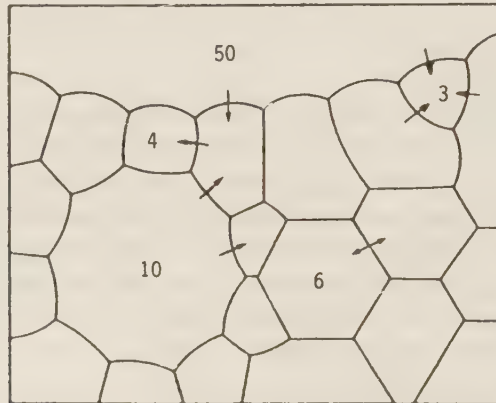


Abb. 2.8 Schematische Darstellung eines Gefügeschnittes nach Burke /65/

Eine schematische Darstellung eines Schnittes durch ein Gefüge zeigt Abb. 2.8. In einem idealisierten Gefüge mit Körnern gleicher Zusammensetzung existieren Berührungspunkte mit vier Körnern nur kurzfristig. Am Berührungspunkt von drei Körnern bilden sich 120° Winkel aus, wenn die drei Körner die gleiche Korngrenzenergie besitzen. Ist die Zahl der Seiten bei einem Korn geringer als sechs, entstehen hauptsächlich konvexe Gren-

zen (vgl. Abb. 2.8, Körner mit 3 bzw. 4 Seiten), ist sie höher, dann treten konkave Grenzen auf (vom Innern des Korns aus betrachtet). Gerade Seiten werden hauptsächlich bei sechsseitigen Körnern beobachtet. Wie schon erwähnt, haben konkav gekrümmte Oberflächen eine höhere Grenzflächenenergie als konvex gekrümmte und da immer ein Zustand geringster Energie angestrebt wird, werden sich die Korngrenzen in Richtung der kleineren Körner bewegen. Die großen Körner wachsen also auf Kosten der kleineren und die mittlere Korngröße steigt.

Nach extrem langer Sinterzeit müßte ein Einkristall entstehen, tatsächlich wird aber ein Gefüge mit einer bestimmten Endkorngröße beobachtet. Die Ursache dafür sind Verunreinigungen und Einschlüsse. Da sich Verunreinigungen meistens an Grenzflächen anreichern, müssen sie mit der wandernden Grenzfläche mitbewegt werden, was die Sintergeschwindigkeit verlangsamen kann. Wenn eine Grenzfläche beim Wandern auf einen Einschluß trifft, so muß hinter dem Einschluß eine neue Korngrenze gebildet werden, wofür meist die Energie nicht ausreicht. Das Kornwachstum wird also umso früher stoppen, je größer die Menge an Einschlüssen ist. Die mittlere Endkorngröße r errechnet sich aus

$$r = \frac{r_0}{V} \quad , \quad (2.7)$$

wobei r_0 der durchschnittliche Radius der Einschlüsse und V deren Volumenanteil in der Probe ist. Poren haben dieselbe Wirkung wie Einschlüsse. Diese Ausführungen gelten für kontinuierliches Kornwachstum. In der Praxis kommt es manchmal vor, daß einige Körner besonders stark wachsen. Dieses Phänomen wird als diskontinuierliches oder anomales Kornwachstum, Riesenkornwachstum oder sekundäre Rekristallisation bezeichnet. Während des anomalen Kornwachstums wird eine bimodale Korngrößenverteilung gefunden. Die großen Körner wachsen linear mit der Zeit, bis sie von anderen großen Körnern aufgehalten werden. Anomales Kornwachstum tritt dann auf, wenn Einschlüsse, die vorher die Korngrenzen aufgehalten haben, durch Auflösung verschwinden, oder wenn die Größe und Menge der Einschlüsse so ist, daß nur schwach gekrümmte Korngrenzen aufgehalten werden, aber stark

gekrümmte darüber hinwegwandern können. Nach Coble /66/ tritt anomales Kornwachstum normalerweise in Gegenwart einer flüssigen Phase auf. In einigen Fällen der Elektrokeramik sind große Körner erwünscht. Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch aber negativ beeinflusst, da im Innern der großen Körner leichter Spannungen auftreten.

Im Endstadium dient als Modell für das Sinterverhalten ein dichter Körper, tatsächlich enthält aber ein reales Gefüge noch Poren. Poren sind Leerstellenquellen, d. h. es findet umgekehrt ein Materietransport von der Korngrenzfläche zur Pore statt. Bei genügend großer Diffusionsgeschwindigkeit kann dies zu einer Abnahme der Poren im Innern der Körner führen. Wenn eine kleine Pore sich in der Nähe einer großen befindet, so diffundieren die Leerstellen zur großen, d. h. die großen Poren wachsen auf Kosten der kleinen (parasitäres Porenwachstum). Große Poren sind relativ stabil und können kaum noch eliminiert werden. Porenvergrößerung kann auch durch Kornwachstum eintreten, wenn die Poren sich an den Korngrenzen oder -zwickeln befinden (Abb. 2.9).

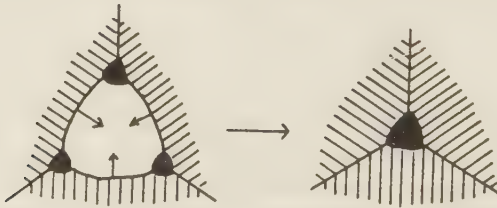


Abb. 2.9 Porenvergrößerung durch Kornwachstum /67/

Aufgrund der bisherigen Ausführungen gibt es keine allgemeingültige Vorschrift, um einen sehr dichten Körper herzustellen. Zumindest läßt sich aber sagen, daß eine kleine Ausgangskorngröße die Sintergeschwindigkeit erhöht. Es bietet sich daher an Ausgangsmaterialien zu verwenden, die durch thermische Zersetzung der Verbindungen bei möglichst tiefen Temperaturen

hergestellt wurden. Dabei entstehen Pulver mit sehr geringer Korngröße, die für die höhere Sintergeschwindigkeit verantwortlich ist. Ein noch feineres Korn kann mit der Sol-Gel-Methode oder anderen nichtkonventionellen Pulverpräparationsmethoden erhalten werden (Kap. 2.2.1).

Meistens ist das Ziel bei der technischen Sinterung, ein Gefüge ohne oder mit möglichst kleinen Poren bei einer möglichst kleinen Korngröße zu erreichen. Beim drucklosen Sintern ist dafür die Pulveraufbereitung und das Vorpressen entscheidend. Agglomeratbildung im Pulver führt zu Dichteschwankungen im Preßkörper und damit zu einer inhomogenen Schwindung und daraus resultierenden Rissen. Große Poren müssen im Preßkörper vermieden werden, da diese stabil sind und beim Sintern nicht mehr entfernt werden können. Nach Lange /68/ ist ein möglichst agglomeratfreies Pulver mit gleichmäßiger Teilchengröße erstrebenswert, das dann zu einem Preßkörper mit möglichst einheitlichen Poren und Teilchen mit möglichst gleichmäßiger Koordinationszahl verarbeitet wird. Aber im Normalfall läßt sich trotz einheitlicher Teilchengröße ein breites Porenspektrum nicht ganz vermeiden, und die wegen ihrer sonstigen Eigenschaften beliebten feinen Pulver neigen zu Agglomeration. In der Praxis müssen also immer wieder die Herstellungsbedingungen den jeweiligen Pulvereigenschaften angepaßt und sorgfältig kontrolliert werden.

2.3.2. Flüssigphasensintern

Die Hauptvorteile beim Flüssigphasensintern sind die wesentliche Erniedrigung der Sintertemperatur und das Erreichen hoher Enddichten. Wie beim Festkörpersintern ist auch hier die treibende Kraft das Bestreben des Systems, die Grenzflächenenergie zu verringern. Neben den festen Bestandteilen liegt hier zusätzlich eine Schmelze vor. Mit dem Problem des Flüssigphasensinterns haben sich besonders Kingery /60/, Petzow und Huppmann /69, 70/ befaßt. Kingery unterscheidet in seiner klassischen Arbeit drei Sinterstadien:

- 1) Teilchenumordnung nach Aufschmelzen der niedriger schmelzenden Komponente
- 2) Lösungs- und Wiederausscheidungs-Prozeß
- 3) Skelettsintern

Ist die Grenzflächenenergie der Kontaktstelle fest-fest größer als die von zwei Grenzflächen fest-flüssig, so wird die Schmelze zur Reduzierung der Grenzflächenenergie auch zwischen zwei aneinanderliegenden Teilchen eindringen und jedes Teilchen mit einem Flüssigkeitsfilm umhüllen. Zwischen den umhüllten Teilchen bleiben Poren zurück. Aufgrund des Kapillardrucks lagern sich die festen Teilchen um, so daß sie eine möglichst dichte Packung bilden, bzw. ein Minimum an Porenoberfläche erreichen. Der Kapillardruck ist sehr gering und damit auch der Anteil der Umordnungsreaktion an der Gesamtschwindung. Damit diese Umordnungsreaktion überhaupt stattfinden kann, muß die flüssige Phase die feste gut benetzen, d. h. der Benetzungswinkel muß klein sein. Ein Benetzungswinkel um 0° bedeutet, daß sich die Flüssigkeit vollständig über die feste Phase ausbreitet. Bei großen Benetzungswinkeln treten abstoßende Kräfte oder sogar Entmischung auf, d. h. diese Pulvermischungen lassen sich nicht dicht sintern.

Nach der Umordnung der Teilchen liegt im zweiten Stadium eine dicht gepackte Anordnung von Feststoffteilchen vor, die mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm umhüllt sind. Ist der Feststoff in der Schmelze löslich, so beginnt jetzt ein Lösungs-Wiederausscheidungs-Mechanismus. Die kleinen Teilchen besitzen aufgrund ihrer großen Krümmung eine höhere Löslichkeit. Sie werden gelöst und auf den großen Teilchen entsprechend dem Unterschied der Oberflächenenergien wieder ausgeschieden. Zusätzlich kommt noch ein Restkapillardruck an den Kontaktstellen hinzu, wenn die Teilchen sich nicht im Gleichgewichtsabstand befinden. Dies führt zu einer erhöhten Löslichkeit an den Kontaktstellen, was zu einer Annäherung der Teilchenmittelpunkte führt. Es kommt dadurch zu einer Formanpassung der Teilchen, wobei als Transportmechanismus im wesentlichen nur die Diffusion in der Schmelze in Frage kommt.

Als drittes Stadium wird die Schwindung des festen Skeletts bezeichnet. Während des Sinterns können feste Teilchen in direkten Kontakt kommen und feste Brücken bilden. Das weitere Sintern erfolgt wie bei den reinen festen Phasen und ist im wesentlichen von der Korngrenzendiffusion bestimmt. Die rasche Verdichtung durch die flüssige Phase ist dann nicht mehr gegeben.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

3.1. Probenpräparation

3.1.1. Übersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Proben-typen präpariert und untersucht. Einen Überblick über ihre Herstellungsweise geben die Flußdiagramme in Abb. 3.1 und Abb. 3.2. Abb. 3.1 stellt den Weg über die mechanische Vermischung der Ausgangsverbindungen dar. Abb. 3.2 beschreibt den Weg für die beiden über das Reaktionssprüh-Verfahren hergestellten Pulverarten, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß im einen Fall Acetate und im anderen Fall Nitrate als Ausgangsverbindungen verwendet wurden.

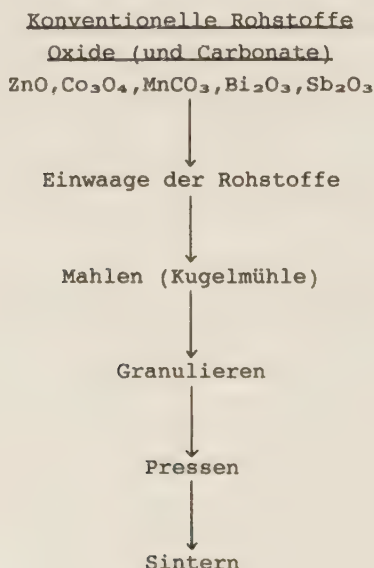
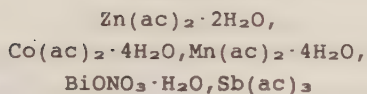


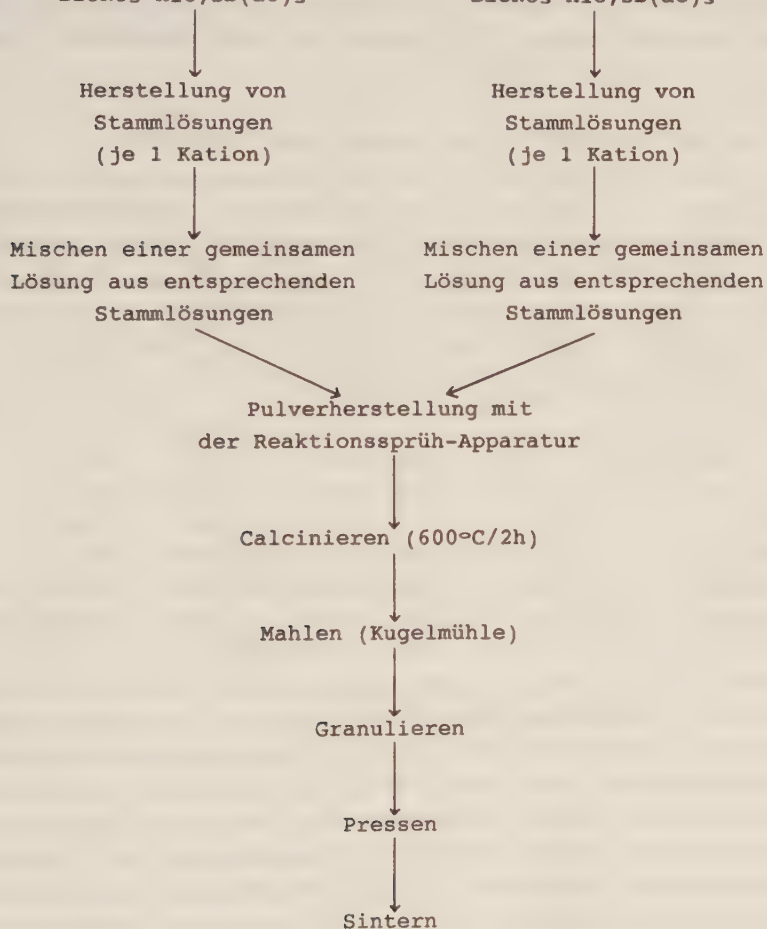
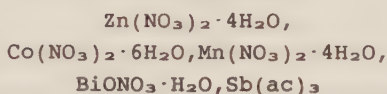
Abb. 3.1 Schema der Probenpräparation nach dem konventionellen klassischen Verfahren (Mixed-Oxide-Verfahren)

Ausgangsverbindungen für das Reaktionssprühen

Acetatsalze



Nitratsalze



(ac = CH_3COO^-)

Abb. 3.2 Schema der Probenpräparation nach dem Reaktionssprüh-Verfahren /71/

3.1.2. Pulverpräparation nach dem Reaktionssprüh-Verfahren

3.1.2.1. Herstellung der Stammlösungen

Zur Herstellung der verschiedenen Lösungen wurden nachfolgende Ausgangsverbindungen verwendet. Die Reinheitsangaben des Herstellers wurden mit Hilfe der optischen Emissionsspektalanalyse (OES) überprüft (Kap. 3.2.1).

Tab. 3.1 Ausgangsmaterialien für das Reaktionssprühen

Rohstoff	Reinheit	Hersteller	Molekulargew.
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	p.a.	Fa. Merck, Nr.8802	219,49
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p.a.	Fa. Merck, Nr.8833	261,43
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p.a.	Fa. Merck, Nr.2529	249,08
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	p.a.	Fa. Merck, Nr.2554	291,04
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	reinst	Fa. Merck, Nr.5921	245,09
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p.a.	Fa. Merck, Nr.5940	251,01
bas. Wismutnitrat	p.a.	Fa. Merck, Nr.1878	71% Bi
$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	reinst	Fa. Merck, Nr.7846	298,55
Essigsäure	p.a.	Fa. Merck, Nr.0062	96%
Salpetersäure	p.a.	Fa. Merck, Nr.0456	65%
Zitronensäure	p.a.	Fa. Merck, Nr.0244	210,14
Weinsäure	p.a.	Fa. Merck, Nr.0804	150,09

Die Zinkacetat- bzw. -nitratlösungen waren 1 molar, als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser mit ein paar Tropfen Essig- bzw. Salpetersäure verwendet. Stammlösungen mit Kobalt- oder Manganacetat bzw. Kobalt- oder Mangannitrat wurden 0,25 molar angesetzt; deionisiertes Wasser mit ein paar Tropfen Essig- bzw. Salpetersäure dienten als Lösungsmittel. 0,05 Mol basisches Wismutnitrat wurde in 60 ml halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst und auf 1 Liter mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Antimonacetat ist in heißer konzentrierter Essigsäure löslich. Zu 1 Liter siedend heißer Essigsäure wurde 0,016 Mol Antimonacetat gegeben und die Lösung unter Rühren abgekühlt. Der Metallionengehalt dieser Stammlösungen wurde durch Titration mit Titriplex überprüft /72/.

3.1.2.2. Herstellung der Lösungen für das Reaktionssprühen

Die gewünschte Stöchiometrie der Lösungen für das Reaktionssprühen wurde durch Mischen entsprechender Mengen von Stammlösungen erhalten. Die Dotierungskationen Wismut und Antimon erfordern einen niedrigen pH-Wert, der durch Zugabe von Essig- bzw. Salpetersäure eingestellt wurde. Die Zugabe von Zitronensäure beim Nitratsystem verhinderte das Ausfallen einer Antimonnitratverbindung. Die Lösungen wurden erst kurz vor dem Versprühen mit deionisiertem Wasser auf 0,2 Mol/l verdünnt. Der Essigsäureanteil darf in der Sprühlösung 33 Vol% nicht überschreiten, da sonst Verpuffungen in der Apparatur auftreten. Die chemisch präparierten Pulver wurden durch Versprühen der Lösung in der Reaktionssprühapparatur erhalten. Tabelle 3.2 gibt die genaue Zusammensetzung der Lösungen wieder, die zur Präparation der dotierten Modellsysteme verwendet wurden.

3.1.2.3. Reaktionssprühen

Für die Herstellung der chemisch präparierten Pulver wurde eine Reaktionssprühapparatur (Abb. 3.3) verwendet. Der Reaktionsraum der Apparatur besteht aus einem Al_2O_3 -Rohr, das von außen durch drei getrennte Heizzonen beheizt wird. Die Lösung wird mit einem Ultraschallschwinger (1), der in einem Deckel am oberen Ende des Al_2O_3 -Rohres (2) sitzt, zerstäubt. Die erzeugte Tröpfchengröße ist durch die Anregungsfrequenz des Ultraschallschwingers sowie durch die Oberflächenspannung und Dichte der Flüssigkeit vorgegeben. Der Nebel wird mit einem externen Gebläse (6) durch die Apparatur gezogen. Dabei verdampft im oberen Teil des Rohres das Lösungsmittel aus den Tröpfchen und die gelösten Feststoffe scheiden sich aus; sie bilden Hohlkugeln (Kap. 4.1.1). Die ausgeschiedenen Salze zersetzen sich bei weiterer Aufheizung der Teilchen in die gewünschten Oxide, wobei die Hohlkugelform erhalten bleibt. Mit Hilfe eines Zyklons (4) wird das Pulver aus dem Gasstrom abgeschieden, das Lösungsmittel anschließend an Intensivkühlern (5) kondensiert.

Tab. 3.2 Zusammensetzung der Lösungen für das Reaktionsprühen (0,2 Mol/l)

Zusammen- setzung	$\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Mn}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Sb}(\text{ac})_3$ (mol)	Hac(konz.) (ml)	HNO_3 (konz.) (ml)
A-ZnO +							
Co	0,198	0,002	-	-	-	1	-
Mn	0,198	-	0,002	-	-	1	-
Bi	0,198	-	-	0,002	-	80	2
Sb	0,198	-	-	-	0,002	120	-
Co,Mn,Bi	0,194	0,002	0,002	0,002	-	67	2
Co,Mn,Sb	0,194	0,002	0,002	-	0,002	233	-
Co,Mn,Bi,Sb	0,192	0,002	0,002	0,002	0,002	266	1

Zusammen- setzung	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Sb}(\text{ac})_3$ (mol)	Zitr.säure (mol)	HNO_3 (ml)	Hac (ml)
N-ZnO +								
Co	0,198	0,002	-	-	-	-	0,7	-
Mn	0,198	-	0,002	-	-	-	0,7	-
Bi	0,197	-	-	0,003	-	-	4,7	-
Sb	0,19668	-	-	-	0,00332	0,00332	11,0	106
Co,Mn,Bi.005	0,1936	0,0024	0,003	0,001	-	-	4,7	-
Co,Mn,Bi.01	0,1926	0,0024	0,003	0,002	-	-	4,7	-
Co,Mn,Bi.016	0,1914	0,0024	0,003	0,0032	-	-	4,7	-
Co,Mn,Bi.02	0,1906	0,0024	0,003	0,004	-	-	4,7	-
Co,Mn,Sb	0,194	0,0012	0,00234	-	0,00246	0,00246	4,7	80
Co,Mn,Bi,Sb	0,19244	0,00132	0,00206	0,00206	0,00212	0,00212	5,0	67

ac = CH_3COO^- ; A-ZnO, bzw. N-ZnO = ZnO, aus Acetaten, bzw. Nitraten hergestellt;

- 1 Ultrasonic Liquid Atomizer
- 2 Alumina Tube ($\varnothing$ 133mm, L 1500mm)
- 3 Furnace
- 4 Cyclone
- 5 Cooler
- 6 Fan

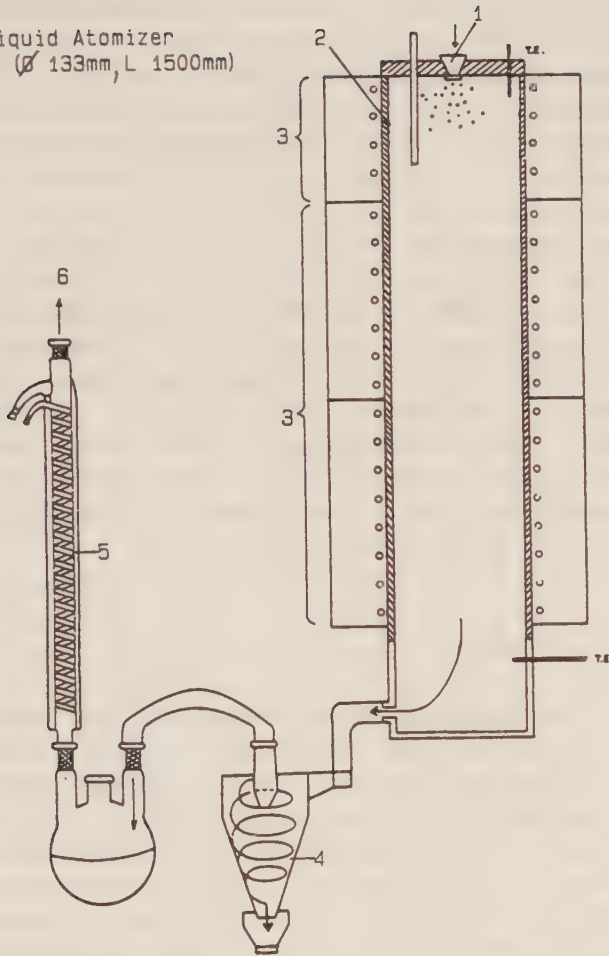


Abb. 3.3 Schemaskizze der verwendeten Reaktionssprüh-Apparatur
(Siemens AG, Eigenbau Forschungslabor)

Rohr:	Al ₂ O ₃ 99,8%, ϕ 13,3 cm, L 150 cm, Coors Ltd., USA
Ultraschallschwinger:	100 kHz, Siemens AG
Ofen:	3 getrennte Heizzonen, Kanthal
Sprühleistung:	ca. 1,3 l/h
Lösungskonzentration:	0,2 M/l
Abscheidung:	Zyklon, Mini Spray, Büchi
Ausbeute:	20-50 %; d.h. 2-10 g/h

3.1.3. Calcination

Eine Calcination der reaktionsgesprühten Pulver war erforderlich, weil bei der Herstellung der Pulver ein kleiner Anteil unzersetzter Acetate bzw. Nitrate zurückblieb. Dazu wurde das Pulver in Al₂O₃-Schalen gefüllt und mit einem Al₂O₃-Deckel abgedeckt. Durch Abstandshalter zwischen Schale und Deckel wurde gewährleistet, daß Luft an das Pulver kommen konnte. Die Schalen wurden in einem Rohrofen schnell auf 600°C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

3.1.4. Mahlung

Um beim Sintern eine dichte Keramik zu bekommen, muß die Hohlkugelform der Pulverteilchen vor dem Verpressen der Pulver durch Naßmahlung zerstört werden. Die Eigenschaften der chemisch präparierten Pulver unterschieden sich von denen der käuflichen Oxidpulver und erforderten eine Anpassung der Mahlbedingungen. Es wurden 1 l Kugelmöhlen aus Delrin-Kunststoff (Polyacetal, Du Pont) mit Achatmahlkörpern (8 Stück ϕ 30 mm; 24 Stück ϕ 20 mm) verwendet. Die Kugelmöhlen wurden etwa zu einem Drittel mit Pulver und einem Drittel Wasser beschickt und 21 Stunden gemahlen. Nach dem Abnutschen des Mahlgutes wurde der Filterkuchen bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

3.1.5. Formgebung

Der getrocknete Filterkuchen wurde in einem Porzellanmörser zerrieben und mit einer 10%-igen Polyvinylalkohol/-acetatlösung (Mowiol 4-88, Hoechst; 1 ml Binderlösung/10 g Pulver) vermischt. Durch Siebung wurde ein verpreßbares Granulat hergestellt, von dem die Siebfraction zwischen 0,1 und 0,5 mm verwendet wurde. Das kurz getrocknete Granulat wurde mit einer einachsigen Trockenpresse (Bosch) zu Tabletten mit einem Durchmesser von 12,6 mm und einer Höhe von etwa 1,3 mm verpreßt. In Vorversuchen wurden die Preßbedingungen für die chemisch präparierten Pulver ermittelt. Der Preßdruck betrug 86 MPa, die konventionellen Pulver wurden mit 100 MPa verpreßt. Durch eine zweistündige Calcination bei 500°C wurde vor der Sinterung der Binder ausgebrannt und danach die Gründichte der Proben geometrisch bestimmt.

3.1.6. Sinterbrand

Pro Zusammensetzung wurden Sinterversuche bei 5 - 7 verschiedenen Temperaturen in 50°C-Schritten durchgeführt. Da eine Wechselwirkung mit Sinterunterlagen aus Al_2O_3 -Keramik nicht vernachlässigbar ist, wurden die Tabletten zwischen zwei vorge-sinterte, konventionelle Tabletten derselben chemischen Zusammensetzung gelegt. Ein Al_2O_3 -Schiffchen als Abdeckung diente als Schutz vor Verunreinigungen aus dem Sinterofen. Pro Sinterung wurden normalerweise neun Proben einer Zusammensetzung gesintert, und zwar drei aus Acetaten hergestellte Proben, drei aus Nitraten und zum Vergleich drei konventionelle Proben. Die Sinterungen wurden in einem Kammerofen an Luft durchgeführt. Der Ofen wurde über einen PID-Regler und Thyristorsteller (Eurotherm) mit einem Rechner (HP 85) gesteuert und die Ist-Temperatur mit einem Thermoelement nahe der Probenkapsel gemessen. Nach dem Sintern wurde die Dichte der Proben geometrisch bestimmt und das Gewicht kontrolliert. Für elektrische Messungen wurden die Proben abgeschliffen und kontaktiert (Kap. 3.7).

Sintertemperatur:	700 - 1400°C
Sinterdauer:	2 Stunden
Heizrate:	2 K/min
Abkühlrate:	10 K/min, unter 500°C entsprechend der Ofencharakteristik

3.1.7. Konventionelle Probenpräparation

Nach dem konventionellen keramischen Verfahren wurden Proben der gleichen chemischen Zusammensetzung präpariert und deren Eigenschaften mit den chemisch präparierten Proben verglichen. Bei den konventionellen Rohstoffen wurde die Teilchengrößenverteilung und die Verunreinigungen untersucht. Die konventionelle Probenpräparation orientierte sich an den im Forschungslabor* für die Varistorherstellung üblichen Bedingungen. Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht der verwendeten Rohstoffe:

Tab. 3.3 Rohstoffe zur konventionellen Probenpräparation

Rohstoff	Hersteller	Molekulargewicht	Vormahldauer
ZnO	Fa. Lohss-Kollex	65,37	---
Co ₃ O ₄	Fa. Merck, Nr.2543	240,80	50 h
MnCO ₃	Fa. Merck, Nr.5924	114,95	50 h
Bi ₂ O ₃	Fa. Merck, Nr.1862	465,96	65 h
Sb ₂ O ₃	Fa. Merck, Nr.7836	296,50	150 h

Vor der Verwendung wurden die Dotierungsstoffe zur Verringerung ihrer Teilchengröße einzeln vorgemahlen. Anschließend wurden die vorgemahlenen Oxide und ZnO abgewogen und in 1 l-Delrin-Kugelmøhlen mit Achatmahlkörpern (8 Stück ϕ 30 mm; 24 Stück ϕ 20 mm) und deionisiertem Wasser (1 : 2 Gew%) gemeinsam 18 Stunden gemahlen. Das Gemisch wurde nach dem Abnutschen bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Die Formgebung und Sinterung erfolgte in der gleichen Weise wie bei den reaktionsgesprützten Pulvern (Kap. 3.1.5 und 3.1.6).

* Siemens AG, ZFE AMF 22

3.2. Chemische Analyse

3.2.1. Kontrolle der Verunreinigungen

Die Verunreinigungen in allen Acetat- und Nitratverbindungen, in den daraus hergestellten reaktionsgesprühten Pulvern und in den konventionellen Rohstoffen wurden mittels der optischen Emissionsspektralanalyse (OES) bestimmt. Dazu wurde ein Plangitterspektrograph mit Bogenanregung (Optische Werke, Jena DDR) verwendet. Der Lichtbogen, dessen Temperatur je nach eingestellter Stromstärke zwischen 3000 und 7000 K liegt, wird zwischen zwei Kohleelektroden betrieben, von denen eine als Töpfchenelektrode das Analysengut aufnimmt. Die Einwaage betrug ca. 10 mg, die Analyse wurde jeweils dreimal ausgeführt. Die Nachweisgrenzen für einige Elemente werden in Tab. 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.4 Durchschnittliche Nachweisgrenze einiger Elemente für OES mit Bogenanregung und 10 mg Festsubstanz

Massenanteil
>10 ⁻² : K
10 ⁻³ : Ba, Sr
10 ⁻⁴ : As, Cr, Hg, Ir, Na, P, Rh, Ta, W, Zn, Zr, Selt. Erden
10 ⁻⁵ : Al, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Ga, Ge, In, Li, Mo, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, V
10 ⁻⁶ : Ag, Cu, Mg, Ni, Tl

3.2.2. Kontrolle der Stöchiometrie

Die chemische Zusammensetzung der reaktionsgesprühten Pulver wurde mit einem Simultanspektrographen mit Plasmaanregung, Gitter und Photoplatte analysiert. Unter Plasmaanregung (ICP) versteht man ein in der Emissionsspektroskopie verwendetes Verfahren, bei dem ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas z.B. Argon als Atomisierungs- und Anregungsmedium für die Probe dient. Die Temperatur des Plasmas liegt im Kern zwischen 8000 - 10000 K; die Substanz wird dadurch vollständig atomisiert, an-

geregt und ionisiert. Gitterspektrographen erlauben eine Registrierung des Spektralbereiches von 170 nm bis 800 nm. Die Elemente Co und Mn konnten mit einem relativen Fehler von $\pm 2,0 \%$, die Elemente Bi und Sb mit $\pm 2,5 - 3,0 \%$ bestimmt werden.

3.3. Thermische Analyse

Unter thermischer Analyse werden Methoden verstanden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist. Unter diese Definition fallen eine ganze Reihe von Untersuchungsverfahren. In der vorliegenden Arbeit wurden Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA), Differenz-Leistungs-Kalorimetrie (DSC) und Dilatometrie verwendet. Alle hier verwendeten Geräte sind mit einer rechnergesteuerten Meßwerterfassung und -auswertung versehen.

3.3.1. Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe gemessen wird, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Mit dieser Methode wurde die Zersetzungscharakteristik der Acetat- und Nitratsalze ermittelt und bei den in der Reaktionssprühapparatur hergestellten Pulvern der Gehalt an unzersetzten Restphasen bestimmt.

TGS-2, Perkin-Elmer

Einwaage:	3 - 4 mg
Tiegel:	Platin
Heizrate:	2,5, 10 oder 40 K/min
Arbeitsbereich:	50 - 1000°C
Atmosphäre:	O ₂ , N ₂ oder Luft mit einem Durchfluß von 1 l/h

3.3.2. Differenzthermoanalyse (DTA) und Differenz-Leistungs-Kalorimetrie (DSC)

Bei der Differenzthermoanalyse wird ein thermischer Effekt einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen. Mit der DTA können 1.) charakteristische Temperaturen (z.B. Schmelz- oder Umwandlungstemperaturen), 2.) kalorische Größen (z.B. spezifische Wärme, Wärmetönung) und 3.) daraus abgeleitete Größen (z.B. Aktivierungsenergie) ermittelt werden. Dazu wird die Temperaturdifferenz einer Probe zu einer inerten Referenzsubstanz, bei kontrollierter Energiezufuhr gemessen.

DTA, Siemens AG, (Eigenbau Forschungslabor)

Einwaage:	ca. 200 mg
Tiegel:	Platin
Referenzsubstanz:	Al_2O_3 -Pulver
Heiz/Kühlrate:	10 K/min
Arbeitsbereich:	500 - 1500°C
Atmosphäre:	O_2 , N_2 oder Luft mit einem Durchfluß von 1 l/h

Um die Reversibilität von Reaktionen festzustellen wurden die Proben in 2 Aufheiz- und Abkühlzyklen gemessen. Die verwendete Apparatur konnte erst ab 500°C betrieben werden, weil unterhalb 500°C durch die ungleichmäßige Aufheizung des Ofeninnenraumes die Basisliniendrift zu groß war.

Mit DSC-Messungen können im Prinzip dieselben Daten ermittelt werden wie mit DTA, die beiden Methoden unterscheiden sich jedoch im Meßprinzip. Bei der DSC wird die zur Kompensation der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz erforderliche Leistung gemessen. Durch Verwendung eines sehr kleinen Meßkopfes und der damit verbundenen geringen Probenmenge, sind wesentlich höhere Heizraten möglich. Diese Apparatur kann zwar schon ab 50°C eingesetzt werden, aber die Maximaltemperatur beträgt nur 720°C.

DSC 2C, Perkin-Elmer

Einwaage:	1 mg
Tiegel:	Al oder Pt
Referenz:	leerer Tiegel
Heizrate:	2,5, 10 oder 40 K/min
Arbeitsbereich:	50 - 560°C (Al) oder bis 720°C (Pt)
Atmosphäre:	O ₂ , N ₂ oder Luft mit einem Durchfluß von 1 l/h

Mit DTA- und DSC-Messungen, die zusammen den Temperaturbereich von 50 - 1500°C abdecken, wurden die reaktionsgesprühten und im Vergleich dazu die konventionell präparierten Proben untersucht. Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse zu auf die in den Pulvern vorliegenden Phasen und die Prozesse, die während des Sinterns ablaufen.

3.3.3. Dilatometrie

Für die Untersuchung des Schwindungsverhaltens von chemisch präparierten Proben im Vergleich zu konventionell präparierten Proben wurde ein Hochtemperaturdilatometer (Netzsch Gerätebau) verwendet. Ein Dilatometer dient zur Registrierung der Längenänderung einer Probe, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird. Das Dilatometer arbeitet nach dem Schubstangenprinzip und ist mit einer Al₂O₃-Probenhalterung und einem SiC-Ofen (bis 1600°C) ausgestattet. Die Längenänderung ΔL der Probe wird mechanisch auf einen induktiven Wegaufnehmer im thermostatisierten Meßkopf ($\pm 0,02$ K) übertragen. Dazu wird ein möglichst reibungsfrei gelagerter Fühlstempel mit geringer Anpreßkraft (20 p) verwendet, der aus demselben Material wie die Probenhalterung gefertigt ist. Das der Längenänderung proportionale Ausgangssignal wird auf einen Trägerfrequenzmeßverstärker (5 kHz, 6 V) übertragen und mit einem Digitalvoltmeter (Keithley 175) gemessen. Die Temperatur an der Probe wird mit einem Digitalthermometer (Fluke 2190A) bestimmt. Die Meßgenauigkeit für ΔL beträgt ± 1 mV ($\approx 0,2$ μm bei einer Empfindlichkeit von 1250 $\mu\text{m}/6\text{V}$) und für die Proben temperatur $\pm 0,1$ K. Beide Meßwer-

te werden über ein Interface (Keithley 1753) abgerufen und auf einen Rechner überspielt. Dort erfolgt die Speicherung und Auswertung der Daten. Durch den Rechner wird über einen Digital-Analog-Wandler die Solltemperatur auf einen PID-Regler (Eurotherm Typ 822) übertragen. Durch den Vergleich der Solltemperatur mit dem Istwert des Regelthermoelements wird die Heizleistung des Ofens über einen Thyristorsteller geregelt.

Dilatometer 402 ES/3, Netzsch Gerätebau

Heizrate:	2 K/min
Haltezeit:	15 min
Arbeitsbereich:	70 - 1450°C (obere Grenze bedingt durch Pt-Folie)
maximaler Meßbereich:	1250 µm
Atmosphäre:	Luft
Probendicke:	ca. 1,5 mm

Probenkapselung

Um das Abdampfen von Wismut- und Antimonoxid, und bei Temperaturen über 1300°C auch von Zinkoxid möglichst gering zu halten, wurden alle Proben gekapselt. Die Proben wurden dazu an beiden Stirnseiten zuerst mit dünner (0,02 mm) Platinfolie und dann mit einem Al_2O_3 -Plättchen abgedeckt. Die abgedeckte Probe wurde von einem Platinring umgeben, der etwas größer dimensioniert ist als die Probe.

Dilatometerauswertung

Die über den induktiven Wegaufnehmer erfaßten Längenänderungen setzen sich zusammen aus den Dimensionsänderungen der Probe und Teilen des Fühlstempels und Halterungssystems, die in der heißen Zone des Ofens liegen. Die Längenänderungen des Halterungs- und Abtastsystems sind durch die Konstruktion weitgehend kompensiert. Bei dem verwendeten Dilatometer errechnet der Computer für jede Temperatur die entsprechende Al_2O_3 -Ausdehnung und subtrahiert diese automatisch von der gemessenen Kurve. Zusätzlich wird eine "Basislinie" ohne Probe mit identischem Temperaturverlauf gefahren, die bei der Auswertung von der tatsächlich gemessenen Kurve subtrahiert werden kann.

3.4. Partikelanalyse

3.4.1. Teilchengrößenverteilung

Die Teilchengrößenverteilung der reaktionsgesprühten Pulver vor und nach der Calcination und nach der Mahlung sowie die der Oxidrohstoffe wurde mit einem Lasergranulometer (CILAS Granulometre Modell 715) gemessen /73/. Dazu wurde eine Spatelspitze Pulver in einem Ultraschallbad in einer 0,001 molaren Natriumpolyphosphatlösung dispergiert und anschließend durch die Meßküvette gepumpt. Die Meßküvette wird mit einem He-Ne-Laser durchleuchtet. Das kohärente Laserlicht wird an den Suspensionssteilchen gebeugt und gestreut. Aus der Verteilung der Lichtintensität des Beugungsbildes, das mit einem photoelektrischen Mehrzellendetektor gemessen wird, kann die relative Teilchengrößenverteilung berechnet werden. Das Auswerteprogramm geht davon aus, daß es sich um kugelförmige Teilchen handelt. Der Meßbereich liegt zwischen 1 und 200 μm . Der Ultraschall wird zur Dispergierung des Pulvers verwendet, wobei starke Agglomerate mit dem Ultraschall nicht getrennt werden können. Weitere Aufschlüsse über die Morphologie konnten mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen gewonnen werden.

3.4.2. Morphologie

Für die Morphologie-Aufnahmen der reaktionsgesprühten Pulver und der konventionellen Rohstoffe wurde ein Rasterelektronenmikroskop verwendet. Die Pulver wurden auf ein selbstklebendes Aluminiumband aufgestäubt und dieses auf einem Probenträger befestigt. Um Aufladungen der Pulverproben zu vermeiden, wurden sie erst mit Kohlenstoff und dann mit Gold besputtert. Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Zusatzes (EDAX) konnten lokale Elementverteilungen untersucht werden.

3.4.3. Spezifische Oberfläche

Die spezifischen Oberflächen aller reaktionsgesprühten Pulver sowie der konventionellen Oxidrohstoffe wurde nach der Adsorptionsmethode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfah-

ren) gemessen. Grundlage des Adsorptionsverfahren ist die Tatsache, daß die unter bestimmten Bedingungen an einer Grenzfläche adsorbierte Menge eines Gases proportional zur angebotenen Grenzfläche ist. Kann man die für die Monoschichtbelegung notwendige Sorbatmenge bestimmen und kennt man den Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls, so läßt sich die Größe der Grenzfläche errechnen. Die Auswertung erfolgt mit den unter vereinfachenden Voraussetzungen hergeleiteten Adsorptionsisothermen von Brunauer, Emmett und Teller (BET).

Die Messung wurde mittels des Einpunkt-BET-Oberflächenmeßgeräts Monosorb (Modell MS-12, Quantachrome) durchgeführt. Zur Säuberung der Oberfläche von adsorbiertem Wasser wurden die Proben bei 250°C ausgeheizt und im Exsikkator abgekühlt. Während ein kontinuierlicher Gasstrom von 30% N₂ und 70% He über die Probe geleitet wurde, wurde das Probengefäß von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Auf der Oberfläche der Probe kondensierte eine monomolekulare N₂-Schicht, die durch Erwärmung des Probenglases auf Raumtemperatur wieder desorbiert wurde. Die Menge des desorbierten N₂ wurde vom Gerät aus der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Meßgases bestimmt. Aus der Menge des desorbierten N₂ und der bekannten Probenmenge wurde die spezifische Oberfläche errechnet. Der relative Fehler beträgt $\pm 0,4 \%$ bei Messung der Oberfläche von Testkohle. Der kleinste meßbare Wert der spezifischen Oberfläche beträgt 1 m²/g.

Die Einpunktmeßmethode ist nicht so aussagekräftig wie die Aufnahme der vollen Adsorptionsisotherme und deren Auswertung nach BET. Vor allem können bei der Einpunktmethode enge Poren oder Kanäle nicht richtig erfaßt werden. Diesem Nachteil steht aber der wesentlich geringere Zeitbedarf der Einpunktmethode gegenüber.

3.5. Phasenanalyse

3.5.1. Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur

Der Phasenbestand wurde aus den Beugungslinien in den Röntgendiffraktogrammen der undotierten, reaktionsgesprühten Pulver, die bei verschiedenen Temperaturen calciniert worden waren und der dotierten, reaktionsgesprühten Pulver, vor und nach der Calcination bei 600°C , bestimmt. An ausgewählten Proben wurde aus der Linienverbreiterung der ZnO -Reflexe die Kristallitgröße und der Anteil an Gitterverspannungen errechnet. Die Kristallitgröße und das Maß an Gitterverspannungen beeinflussen die Sinterreaktivität eines Pulvers /74/.

Bei dem verwendeten Guinier-Röntgendiffraktometer wurde nach dem Reflexionsprinzip mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 154,0510 \text{ pm}$ gemessen. In Kombination mit primärseitig streng fokussierenden Monochromatorkristallen erhält man Diagramme mit reinen $\text{K}\alpha_1$ -Reflexen. Der Monochromator bedingt allerdings einen erheblichen Intensitätsverlust des Primärstrahls, doch wird dieser durch den Einsatz eines ortsauflösenden Detektors (PSPC: position sensitive proportional counter) /75/ wieder ausgeglichen. Dieser Detektor wirkt wie eine Vielzahl von Einzelzählern und erlaubt so eine wesentlich schnellere Datensammlung. Aus der Lage der Beugungslinien und deren Intensität können die Phasen identifiziert werden.

Eine Linienverbreiterung von Röntgenreflexen kann entweder durch eine geringe Kristallitgröße oder durch Gitterverspannungen bedingt sein. Die beiden Effekte lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen Winkelabhängigkeit auftrennen.

Die Auftragung $b \cdot \cos\theta$ gegen θ , wobei b die korrigierte, im Bogenmaß ausgedrückte Halbwertsbreite eines Reflexes ist, ergibt für ein Pulver, dessen Linienverbreiterung nur durch eine geringe Kristallitgröße verursacht wird, eine zur Abszisse parallele Gerade (Abb. 3.4). Steigt die Kurve mit zunehmendem θ dagegen an, dann liegt zusätzlich eine Verbreiterung durch Gitterverspannungen vor.

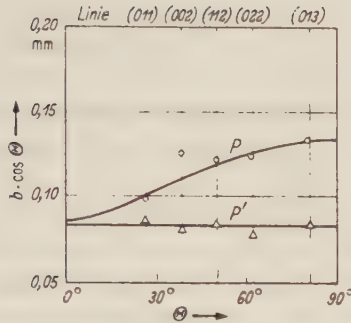


Abb. 3.4 Graphische Ausmittlung der gemessenen Halbwertsbreiten (nach /76/)

Die gemessene Halbwertsbreite B wurde mittels Eichaufnahmen von derselben Substanz, aber bei hohen Temperaturen calciniert, korrigiert. Für die experimentellen Profile der Reflexe wurde eine gemischte Funktion (Lorentz/Gauß) angenommen /76/. Die korrigierte Halbwertsbreite ergibt sich dann aus

$$b = \frac{B^2 - b_0^2}{B}, \quad (3.1)$$

wobei b_0 die Verbreiterung infolge apparativer Einflüsse darstellt. Die Kristallitgröße L erhält man durch Einsetzen von b in die Scherrerformel /77/

$$L = \frac{K^* \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

mit der Scherrer-Konstante $K^* = 1$.

Für die Gesamtverbreiterung ergibt sich unter Verwendung von $K^* = 1$ /77/:

$$\frac{b^2}{\tan^2 \theta} = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{b}{\tan \theta \cdot \sin \theta} + 16 e^2 \quad (3.3)$$

Die Gitterspannung e ist definiert als

$$e = \frac{\Delta d}{d_{hkl}} \quad (3.4)$$

Durch Umformung kommt man zur Funktion

$$b \cdot \cos \theta = \left[\frac{\lambda}{L} + \sqrt{\left(\frac{\lambda}{L} \right)^2 + 16 e^2 \cdot \sin^2 \theta} \right] \cdot 0,5 \quad (3.5)$$

Mittels eines Programms für nicht lineare Verfeinerungen /78/ wurden die Werte $b \cdot \cos \theta$ verfeinert und eine Kurve durchgelegt. Die Auftragung erfolgte wie in Abb. 3.4.

3.5.2. Schnelle Röntgendiffraktometrie bei hohen Temperaturen

Die Untersuchung der chemisch und konventionell präparierten Pulver mit dem Heizdiffraktometer erlaubt die Darstellung, wie in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Phasen entstehen bzw. wieder verschwinden. Die Ergebnisse werden zur Deutung der Vorgänge, die beim Sintern ablaufen, verwendet. Diese zeitaufwendigen Messungen wurden bei den Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co}$, $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ ausgeführt.

Die Messungen wurden in einem in Reflexion betriebenen Bragg-Brentano-Diffraktometer (Siemens D500 Diffraktometer) mit feststehender Probe auf einem Pt-Heizband durchgeführt. Es wurde eine Cu-Röhre ohne Monochromator verwendet, ein Ni-Filter diente zur Eliminierung der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung. Die dadurch erreichte hohe Strahlungsintensität erlaubt kurze Meßzeiten. Eine weitere Verkürzung wird durch die Verwendung eines ortsauflösenden Detektors /79/ erreicht. Ein Rechner übernimmt die in einem Vielkanalanalysator zwischengespeicherten Meßdaten und wertet die Messungen aus.

Alle Experimente wurden an Luft durchgeführt. Als Heizbandmaterial wurde reines Platin verwendet. Die Pulverproben wurden

in Aceton aufgeschlämmt und eine geringe Menge Polyvinylalkohol zugegeben. Der organische Binder ermöglichte eine gute Haftung des Pulvers auf dem Band und somit einen guten Wärmekontakt. Die Masse wurde flächendeckend, aber dünn aufgetragen, damit sich kein Wärmegradient senkrecht zum Heizband ausbilden kann. Der Binder brannte beim Hochheizen auf 400°C aus. Für die Messungen wurde folgendes Heizprogramm verwendet:

Die Probe wurde bei Raumtemperatur gemessen und mit 0,5 K/s auf 400°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur folgte eine Haltezeit von 60 Sekunden, dann die Messung im Winkelbereich von $2\theta = 25^\circ$ bis 50° (Meßdauer ca. 6 Minuten bzw. 20 Minuten, wenn sehr geringe Phasenmengen detektiert werden sollen). Anschließend wurde mit etwa 10 K/s auf die nächste Meßtemperatur aufgeheizt.

3.6. Gefügeanalyse

Als Gefüge werden die Art und Menge der in einer keramischen Probe vorliegenden Phasen, sowie deren Größe, Form, Orientierung und Verteilung bezeichnet. Es gibt nur wenige Methoden, die eine direkte Aussage über das dreidimensionale Gefüge erlauben. Die meisten Methoden wie z. B. die Mikroskopie ergeben zweidimensionale Bilder von Oberflächen, Bruchflächen oder Gefügeschnitten. Die Analyse des Gefüges bezieht sich hier auf die Bestimmung der Art der Phasen und der mittleren Korngröße (in Abwesenheit von Textureffekten).

Zur Gefügeanalyse wurden die gesinterten Proben halbiert und so in Gießharz (Araldit, Fa. Ciba-Geigy) eingebettet, daß die Bruchflächen angeschliffen werden konnten. Nach dem Schleifen mit SiC-Papier wurde auf einer Poliermaschine mit kolloidaler Syton-Lösung (SiO_2) poliert. Nach gründlicher Reinigung der Proben im Ultraschallbad wurden die Proben mit verdünnter Flußsäure (1:10) ca. 15 Sekunden halbseitig geätzt, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Beim Ätzen werden aber nicht nur die Korngrenzen, sondern auch die Kornschnittflächen angegriffen. Aus dem Ätzmuster auf der Schnittfläche läßt sich in bestimmten Fällen die kristallografische Orientierung des Kornes erkennen.

ZnO kristallisiert im hexagonalen Wurtzitgitter; die Sauerstoffatome bilden eine dichteste Kugelpackung mit der Folge ABABA... und die Zinkatome besetzen die Hälfte der Tetraederrücken in gleichmäßiger Verteilung. Die ZnO -Tetraeder sind mit einer Zn-O-Verbindungsline alle parallel und auch parallel zur c-Achse orientiert. Dadurch treten alternierend kürzere und längere Abstände zwischen den aufeinanderfolgenden Zn- und O-Schichten auf. Eine solche Schicht mit dem kürzeren Abstand kann man als Doppelschicht bezeichnen. Diese Doppelschichten sind senkrecht zur c-Achse angeordnet. Da der Abstand zwischen den Doppelschichten größer ist als in der Schicht, ist anzunehmen, daß beim Spalten senkrecht zur c-Achse die Doppelschichten nicht getrennt werden. So entstehen zwei Spaltflächen, deren

eine Oberfläche aus einer Doppelschicht mit Sauerstoffatomen oben und deren zweite aus einer Doppelschicht mit Zinkatomen oben, besteht. Diese beiden Flächen zeigen gegenüber Säuren ein unterschiedliches Ätzverhalten, das eindeutig auf die Orientierung des Kristalls schließen läßt. Die Sauerstoffseite wird nämlich stark angegriffen, so daß Ätzpyramiden und -hügel entstehen, deren Spitzen in Richtung der c-Achse zeigen. Die Zinkseite dagegen wird nur schwach angegriffen /80/.

Wegen des feinkörnigen Gefüges reichte bei den meisten Proben das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops nicht aus, es wurde deshalb ein Rasterelektronenmikroskop verwendet. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Proben mit Gold besputtert. Von den Gefügeanschliffen wurden Aufnahmen gemacht und die mittlere Korngröße $\bar{d}$ über die Schnittlängenmethode bestimmt. Dazu wurden Linien über das Bild gelegt (Diagonalen und Verbindungen der Flächenmitten). Die mittlere Schnittlänge ist gegeben durch den Quotienten aus der Gesamtlänge aller Linien ΣL und der Gesamtzahl der angeschnittenen Körner Z_K . Zu der mittleren Korngröße $\bar{d}$ gelangt man, indem die mittlere Schnittlänge durch den Bildmaßstab M dividiert und mit einem Faktor F , der von der Kornform abhängt, multipliziert /81/ wird.

$$\bar{d} = \frac{\Sigma L}{Z_K} \cdot \frac{1}{M} \cdot F \quad (3.6)$$

Für hexagonale Körner wird F gleich 1,5, für runde gleich 1,3 gesetzt. Durch den Formfaktor sollen Fehler kompensiert werden, die dadurch entstehen, daß der Schnitt nicht immer durch das Durchmessermaximum eines Kornes erfolgt.

Für jede Bestimmung eines mittleren Korndurchmessers wurden mindestens 200 Teilchen ausgezählt. Für stark anisotrope Körner ist diese Auswertemethode nicht anwendbar, dies trifft auf die Zusammensetzungen ZnO mit Antimondotierung zu.

3.7. Bestimmung der elektrischen Eigenschaften

Bei allen elektrischen Messungen wurden chemisch und konventionell präparierte Proben verglichen, um besonders den Einfluß der unterschiedlichen Herstellungsweisen zu untersuchen. An allen gesinterten Proben wurde die U/I-Kennlinie gemessen und bei Proben, die einen Varistoreffekt zeigten, der Nichtlinearitätskoeffizient α und die Varistorspannung U_v bestimmt. Bei den Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}, \text{Sb}$, die die höchsten Nichtlinearitätskoeffizienten aufwiesen, wurde zusätzlich der Temperaturkoeffizient T_k ermittelt. An ausgewählten Proben wurde ferner das Energieabsorptionsvermögen und das Degradationsverhalten untersucht.

3.7.1. Probenvorbereitung

Die Sinterhaut der Proben wird grundsätzlich entfernt, da sie möglicherweise andere elektrische Eigenschaften besitzt als der Kern der Probe. Um den Meßbereich des U/I-Meßplatzes (380 V) einzuhalten, mußten aber die Proben zum Teil stärker abgeschliffen werden. Dazu wurden mehrere Proben mit Wachs auf einer planen Metallscheibe befestigt und mit einer Schleifmaschine planparallel abgeschliffen. Um Schleifkratzer zu entfernen und gleichzeitig eine gute Elektrodenhaftung zu gewährleisten, wurden die Proben mit einem SiC-Pulver (Körnung 1200) geläpft, bis die Oberfläche gleichmäßig matt war. Danach wurde durch Erwärmen der Metallscheibe das Wachs geschmolzen, die Proben gewendet und auf der anderen Seite abgeschliffen und auch geläpft. Zum Entfernen des Wachses wurden sie in heißes Testbenzin gelegt, mit Ultraschall behandelt und nach dem Trocknen mit Elektroden versehen. Der Probendurchmesser betrug etwa 1 cm, bei der Kontaktierung wurde ein Freirand von etwa 1 mm belassen, so daß die Elektrodenfläche ca. 0,5 cm² betrug. Aufgrund verschiedener Vorversuche haben sich folgende Kontakte bewährt:

a) Gesputterte Goldelektroden

Gesputterte Goldelektroden wurden für die Messung aller U/I-Kennlinien verwendet. Die Proben wurden in eine Metallschablone gespannt, die so gefertigt war, daß ein Freirand von etwa 1 mm verblieb. In einem REM-Sputtergerät (Balzers SCD 030) wurden mit einem Strom von 30 mA und einem Ar-Druck von 0,05 mbar die Proben auf beiden Seiten 30 Minuten lang mit Gold besputtert. Der Abstand der Proben vom Target betrug etwa 5 cm, der Probenhalter wurde gekühlt. Es entstanden Elektroden mit einer Dicke von etwa 0,2 µm. Proben mit Goldelektroden zeigten gegenüber Proben mit Silbereinbrennelektroden ein etwas besseres Leckstromverhalten.

b) Silbereinbrennelektrode

Die Proben wurden auf einem Drehteller beidseitig mit Einbrennsilberpaste (Demetron) bestrichen, wobei am Rand etwa 1 mm frei blieb. Das Lösungsmittel in der Paste wurde bei 100°C verflüchtigt. Der Kontakteinbrand erfolgte bei 550°C während 20 Minuten. Silbereinbrennelektroden wurden für die Messung des Energieabsorptionsvermögens verwendet, da dünne, gesputterte Elektroden ungeeignet sind für die dabei auftretenden hohen Energiedichten.

3.7.2. Automatischer U/I-Meßplatz

Mit einem rechnergesteuerten Varistormeßplatz* wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben in einem Strombereich von 10^{-6} A bis 30 A und in einem Spannungsbereich von 16 V bis 380 V registriert. Bei einer minimalen Probendicke von 0,15 mm konnte demnach bis zu einer maximalen Feldstärke von ca. 2500 V/mm gemessen werden. Abb. 3.5 zeigt die Anordnung der Komponenten bei dem verwendeten Meßplatz. Er besteht aus einem Rechner mit einem Analog-Digital-Interface für die Steuerung der Ofentemperatur und der Probenauswahl über ein Relaisfeld, sowie der Meßelektronik. In einem Meßzyklus konnten bis zu 64 Proben untersucht werden.

* Siemens AG, ZFE AMF 22

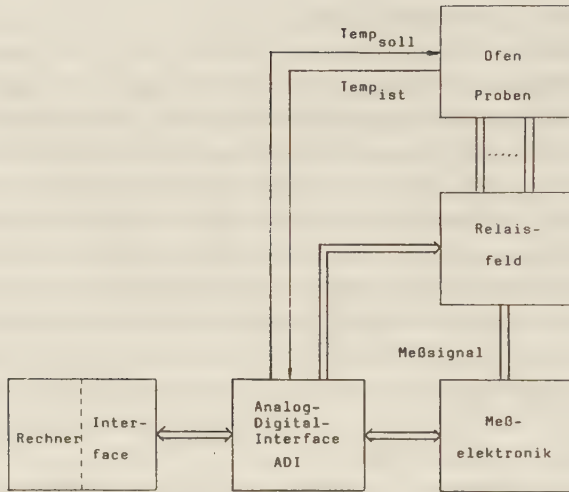


Abb. 3.5 Anordnung der Komponenten des rechnergesteuerten Varistormeßplatzes

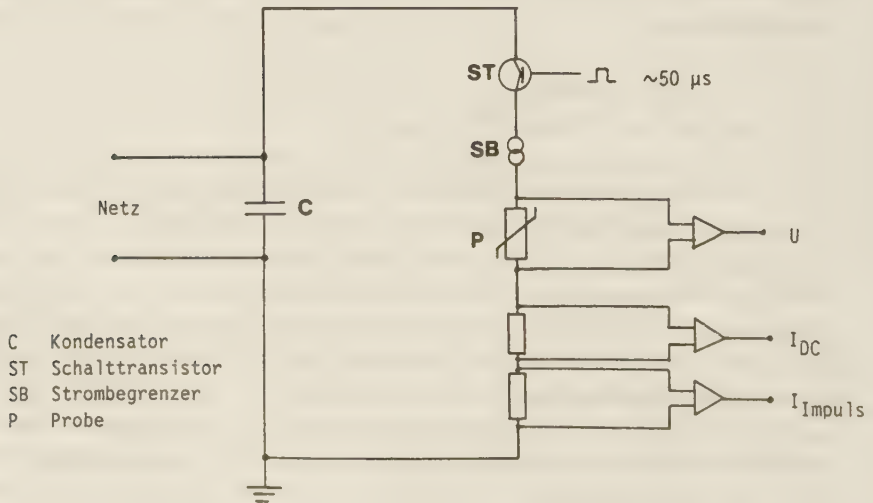


Abb. 3.6 Vereinfachtes Prinzipschaltbild des Meßplatzes

In Abb. 3.6 ist das vereinfachte Prinzipschaltbild dargestellt. Der Kondensator wird mit einer Steuerspannung von $0 \dots 10$ V, die $0 \dots 400$ V Ladespannung entspricht, aufgeladen. Bis 1 mA erfolgt eine Gleichstrommessung über den eingepprägten Basisstrom auf die Schalttransistoren. Wegen der Jouleschen Erwärmung der Proben wird bei Strömen zwischen 1 mA und 30 A auf Impulsmessung übergangen. Ein Impuls von ca. $50 \mu\text{s}$ Länge steuert dann die Schalttransistoren. Durch einen schaltbaren Strombegrenzer kann der Strom auf einen maximalen Wert von 0,1, 1, 10 oder 30 A begrenzt werden. Die Probenspannung wird mit einem Operationsverstärker und Meßverstärker von $0 \dots 10$ V, entsprechend $0 \dots 400$ V gemessen. Die Strommessung erfolgt über zwei Operationsverstärker und Meßverstärker, abhängig vom entsprechend eingestellten Bereich.

Der Rechner steuert die Spannungsschritte, mit denen die U/I-Kennlinie aufgenommen wird. Der Ausdruck der Meßwerte kann sowohl als U/I-Diagramm oder aber als E/J-Diagramm, normiert auf 1 mm Probenhöhe und 1 cm^2 Elektrodenfläche, erfolgen. Der α -Wert kann zwischen beliebigen Strom- oder Stromdichtewerten berechnet werden. Da sich die Probenhalterungen in einem Trockenschrank befinden, dessen Temperatur vom Rechner gesteuert werden kann, läßt sich auch der Temperaturkoeffizient mit dieser Anordnung messen. Der Trockenschrank wird dabei auf 115°C aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur wird die U/I-Kennlinie der Proben gemessen. Aus Gleichung (2.5) errechnet das Programm den T_k .

3.7.3. Messung des Energieabsorptionsvermögens

Eine wichtige Prüfung für Varistoren ist die Belastung mit rechteckförmigen Stoßströmen, wie sie im Betrieb bei inneren Überspannungen auftreten können. Bei diesem Test wird ein Rechteckstoßstrom von 2 ms Dauer an die Proben angelegt.

Abb. 3.7 zeigt die Prüfschaltung*. Ein Netzteil speist den

* Siemens AG, ZFE AMF 22

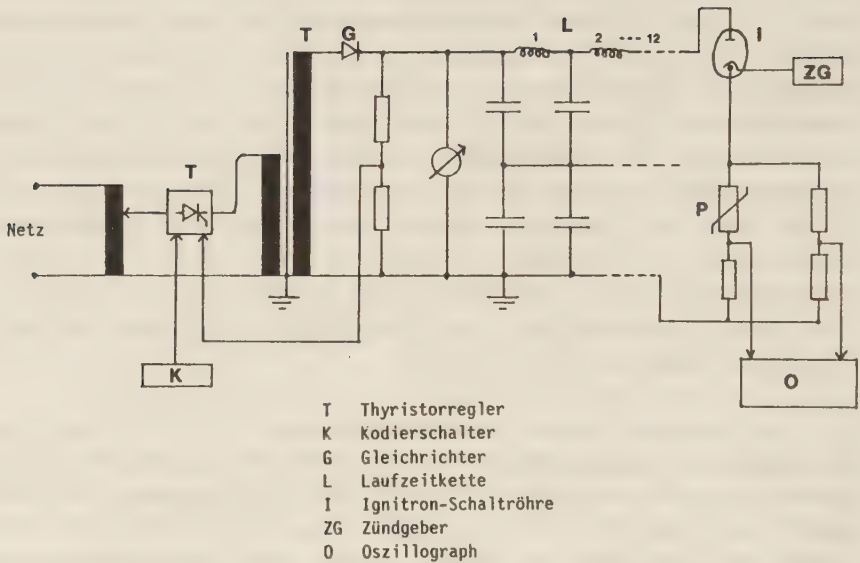


Abb. 3.7 Meßplatz für 2 ms Messung

Thyristorregler, an dem die gewünschte Spannung eingestellt wird. Die Spannung wird durch den Hochspannungstransformator transformiert und nach dem Gleichrichter auf eine Laufzeitkette bestehend aus zwölf Gliedern entsprechend der geforderten Impulslänge von 2 ms gegeben. Durch Zünden einer Ignitron-Schaltröhre wird der Impuls auf den Varistor gegeben. Die am Varistor anliegende Spannung wird mit einem Spannungsteiler gemessen. Zur zeitsynchronen Aufzeichnung der Spannung am Varistor und des über einen Meßwiderstand erfaßten Stromverlaufs wird ein Oszillograph verwendet. Der Prüfling wird zur Messung in eine Probenhalterung geklemmt, deren Kontakte etwa so groß sind wie die Elektrodenfläche des Varistors. Der Meßplatz wird auf die kleinstmögliche Ladespannung, d.h. 200 V eingestellt, und nach

Erreichen dieser Ladespannung der Impuls gezündet. Die am Varistor anliegende Spannung und der Strom werden am Oszillograph abgelesen und aufgezeichnet. Die eingestellte Ladespannung wird in 50 V-Schritten gesteigert, bis der Prüfling durch den Stromstoß zerstört wird. Aus den letzten Strom- und Spannungswerten vor der Zerstörung, der Zeitdauer des Impulses t und dem Volumen V des Prüflings wird gemäß

$$C = \frac{I \cdot U \cdot t}{V} \quad (\text{J/cm}^3) \quad (3.7)$$

das Energieabsorptionsvermögen C errechnet. Das Volumen wird durch Multiplikation der Elektrodenfläche mit der Höhe des Prüflings erhalten.

3.7.4. Bestimmung des Degradationsverhaltens

Für die Untersuchungen zum Langzeitverhalten von ZnO-Vari-storen findet ein Meßplatz* (Abb. 3.8) Verwendung, der eine kontinuierliche 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung gewährleistet. An diesem Meßplatz wird die Abhängigkeit des aufgenommenen Stromes und der aufgenommenen Leistung bei Vorgabe der Spannung und der Temperatur als Funktion der Zeit gemessen.

Die Testspannung (max. 400 V) liefert ein Transformator mit einem kleinen Innenwiderstand. Die Messung des Probenstromes erfolgt als Spannungsabfall an einem Widerstand mit $102 \, \Omega$. Die Probenspannung wird über einen Spannungsteiler 1000 : 1 gemessen. Mit einem Funktionsmeter wird die Leistung, die Spitzen-spannung, der Spitzenstrom und die effektive Spannung gemessen. Zusätzlich ist ein Oszillograph zur Messung des kapazitiven Stromes angeschlossen. Da der kapazitive Strom gegenüber dem resistiven um 90° vorausseilt, ist die kapazitive Stromamplitude im Spannungsnulldurchgang abzulesen. Ein Oszillographenbild ist in Abb. 3.9 zu sehen.

* Siemens AG, ZFE AMF 22

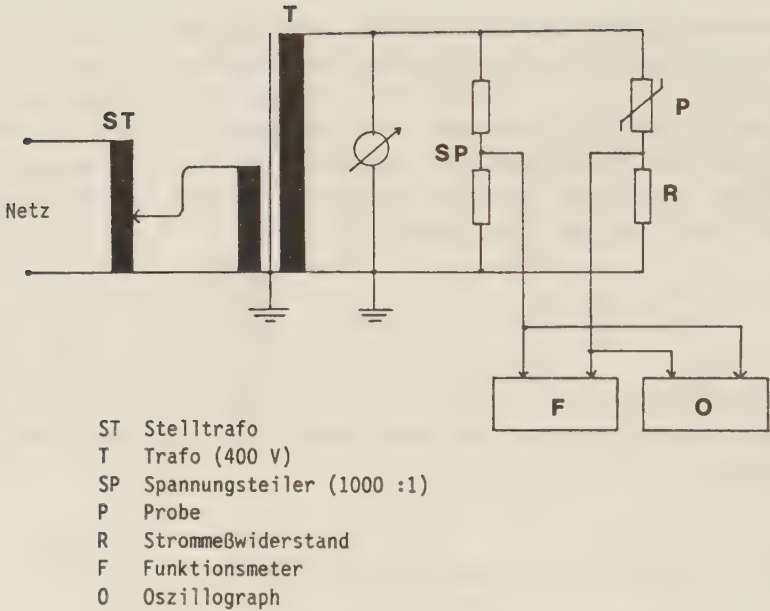


Abb. 3.8 Meßplatz zur Untersuchung des Langzeitverhaltens

Die Probenhalterung befindet sich auch hier in einem Trockenschrank. Die Temperatur der Probe wurde mit Hilfe eines Thermoelements am Prüfling gemessen. Bei Raumtemperatur wurde an der Probe eine Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ eingestellt und die zugehörige Scheitelspannung U gemessen. Anschließend wurde die Probe auf 115°C thermostatisiert und bei einer Spannung von $0,8 \cdot U_{(0,5 \text{ mA/cm}^2)}$ die Abhängigkeit des Stromes und der Leistung über die Zeit aufgezeichnet. Anfangs wurden in kurzen Abständen die Werte abgelesen, und falls die eingestellte Spannung sich verändert hatte, nachreguliert. Im Laufe der Zeit wurden die Werte nur noch einmal pro Tag abgelesen bis die Proben 600 Stunden lang gemessen worden waren. Die aufgenommene Leistung wurde gegen $\sqrt{\text{Zeit}}$ (s. Abb. 2.5) aufgetragen und, wenn die Abhängigkeit linear war, die Steigung a der Gerade ermittelt.

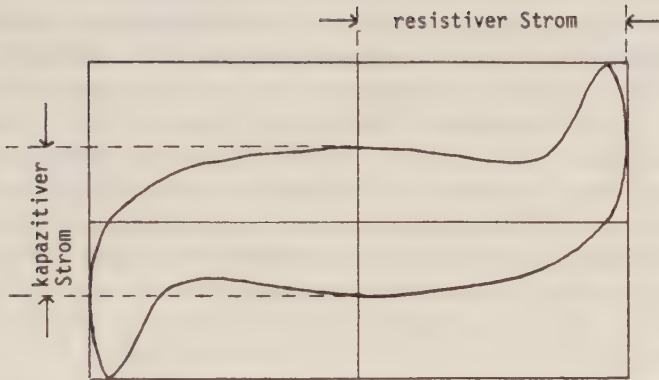


Abb. 3.9 Oszillographenbild mit resistiven und kapazitiven Strom

4. CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSMATERIALIEN

Viele Eigenschaften der Keramik, vor allem auch die elektrischen, sind von der Gefügeausbildung abhängig. Da die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien bei der Verdichtung der keramischen Proben und deren Gefügeentwicklung eine entscheidende Rolle spielen, werden in diesem Kapitel die Ausgangsmaterialien hinsichtlich Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, spezifischer Oberfläche, Morphologie, Verunreinigungen, Stöchiometrie und Phasenbestand ausführlich charakterisiert. Im nächsten Kapitel werden das Schwindungsverhalten, die Gefügeausbildung und die elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien untersucht.

4.1. Partikelanalyse

Unter dem Begriff Partikelanalyse fällt die Bestimmung der Pulvermorphologie, der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche. Aus diesen Größen resultieren Pulvereigenschaften, die einen entscheidenden Einfluß auf den Verarbeitungsprozeß und die Qualität des Endprodukts haben.

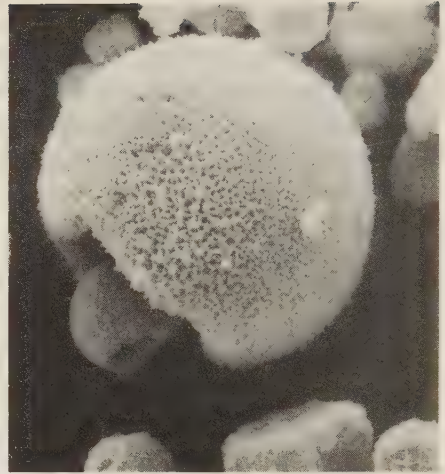
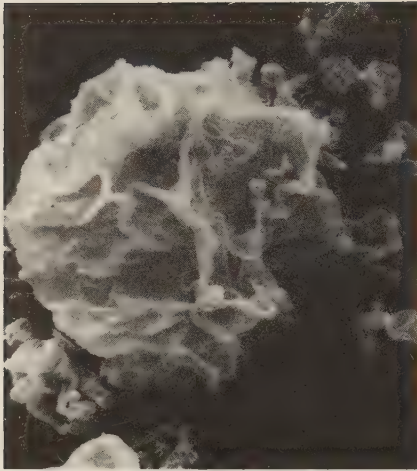
Es ist zu beachten, daß es gerade in diesem Bereich viele Begriffe gibt, die jeder Autor anders verwendet. Nachfolgend eine kurze Definition der hier verwendeten Bezeichnungen. Kristallit ist ein einkristalliner Bereich, der Röntgenstrahlen kohärent beugt. Primäres Teilchen meint eine diskrete, wenig poröse Einheit mit in der Regel isolierten Poren, die sowohl einkristallin, polykristallin als auch amorph sein kann. Das Agglomerat ist ein allgemeiner Begriff, der eine Anhäufung von primären Teilchen mit untereinander verbundenen Poren beschreibt. Dieser Begriff wird heute häufig in schwache und starke Agglomerate unterteilt. Bei "schwachen" Agglomeraten soll der Zusammenhalt zwischen den primären Teilchen im wesentlichen durch Oberflächenkräfte (elektrostatische oder van-der-Waals-Kräfte, Kapillarkräfte) erfolgen. Bei "starken" Agglomeraten sollen die primären Teilchen durch festere Wechselwirkun-

gen, eventuell auch durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Zum Teil werden schwache und starke Agglomerate auch danach unterschieden, ob sie sich durch Ultraschall dispergieren lassen. Der Begriff Teilchen ist gleichbedeutend mit Partikel und es wird darunter eine Einheit verstanden, die ein primäres Teilchen, ein Kristallit oder ein starkes Agglomerat sein kann /82/.

4.1.1. Morphologie

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen zeigen die typischen Morphologien von Pulvern, die aus Lösungen von Acetaten, Nitraten bzw. Nitraten/Citraten mittels Reaktionssprühen hergestellt wurden. Pulver aus Acetaten (Abb. 4.1) bestehen aus Teilchen, die wie eingetrocknete Rosinen aussehen. Nitratsalze hingegen (Abb. 4.2) führen zu runden Teilchen mit einem Loch, die eine schwammartig zerklüftete Oberfläche besitzen. Gleichzeitig werden auch Teilchen beobachtet (am Bildrand zu erkennen), die eine Art "Kristallpelz" an der Oberfläche haben. Bei Zugabe einer organischen Verbindung, wie z. B. Zitronensäure zu den Nitraten (Abb. 4.3), erhält man wieder ein den A-Pulvern ähnliches Aussehen. Allen Teilchen ist gemeinsam, daß sie innen hohl sind.

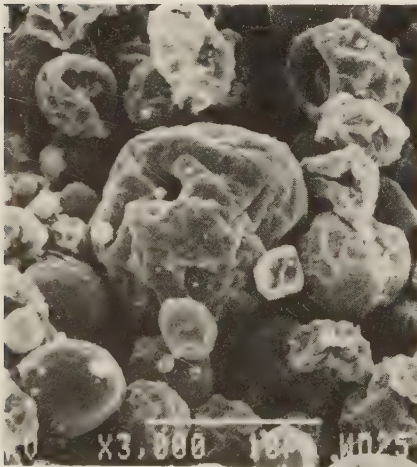
Charlesworth und Marshall /83/ entwickelten eine Methode, mit der sie Trocknungsraten für Tröpfchen, die gelöste Feststoffe enthalten, voraussagen konnten, um die Auslegung von Sprühtrocknern kalkulieren zu können und um grundlegende Informationen über die Phänomene, die während des Trocknungsprozesses in einem Sprühtrockner ablaufen, zu erhalten. Mit einer zu einer Spitze ausgezogenen Glaskapillare wurden Tröpfchen erzeugt und diese auf das leicht verdickte Ende eines Glasfadens übertragen. Die so aufgehängten einzelnen Tröpfchen wurden einem warmen kontrollierten Luftstrom ausgesetzt und ihr Gewicht und ihre Temperatur gemessen. Das Aussehen und die Größe wurden aufgezeichnet. Es wurden viele verschiedene Trocknungsbedingungen und Ausgangsmaterialien untersucht. Diese Ergebnisse werden im folgenden angewendet, um die Entstehung der oben beschriebenen



(————— 10 µm)

Abb. 4.1 Morphologie der A-Pul-
verteilchen

Abb. 4.2 Morphologie der N-Pul-
verteilchen



(————— 10 µm)

Abb. 4.3 Morphologie eines N-
Pulvers mit Zitronens.

Abb. 4.4 Morphologie eines ge-
mahlenen Pulvers

nen Partikelmorphologien in der hier verwendeten Reaktions-sprühapparatur zu interpretieren:

Im ersten Trocknungsstadium verhalten sich alle vom Ultraschallschwinger erzeugten Lösungströpfchen gleich (Abb. 4.5), unabhängig davon, welche Salze gelöst sind. Durch Verdunsten des Lösungsmittels nehmen die Tröpfchen in der Größe ab, ohne daß eine feste Phase auftritt. Weitere Verdunstung bewirkt schließlich eine Übersättigung, so daß sich Salze an der Oberfläche ausscheiden und in relativ kurzer Zeit eine geschlossene Kruste bilden. Das weitere Verhalten der Teilchen ist jetzt abhängig von der Umgebungstemperatur und den Eigenschaften der Salze, die diese Kruste bilden.

Liegt die Umgebungstemperatur unter dem Siedepunkt der Lösung, was im vorliegenden Fall angenommen wird, so passiert folgendes: Nach Bildung einer geschlossenen Kruste wird das Lösungsmittel, das noch im Innern des Teilchens eingeschlossen ist, durch Kapillarkräfte an die Oberfläche transportiert und verdunstet dort. Ist im Fall von Acetaten die Kruste weich und biegsam, so fällt sie infolge des entstehenden Unterdrucks in sich zusammen. Das gesamte Lösungsmittel verdunstet und zurück bleibt ein Teilchen mit der Form einer eingetrockneten Rosine (I). Bei den Nitraten dagegen ist die Kruste hart und starr. Der sich aufbauende Unterdruck kann Spannungen in der Kruste erzeugen, die zum Bruch derselben führen können. Dadurch gelangt wieder Luft in das Innere, die restliche Flüssigkeit kann verdunsten und die darin gelösten Salze scheiden sich innen oder außen auf der Kruste zum Teil als "Kristallpelz" (II/III) ab, wie bei einem Ausblühvorgang. Bei Zugabe von Zitronensäure wird die Kruste weicher und die Morphologie ähnelt der der Acetate. Bei weiterer Erwärmung der getrockneten Teilchen zersetzen sich die ausgeschiedenen Salze in die Oxide, ohne daß eine Morphologieänderung stattfindet. Für die Bildung der Teilchen mit der dicken Kruste muß noch ein anderer Mechanismus in Betracht gezogen werden. Im Verlauf der Erhöhung der Konzentration durch Verdunstung könnte das gesamte Tröpfchen thixotrop zu einem Gel erstarren, das dann eine dickere Außenhaut und ein

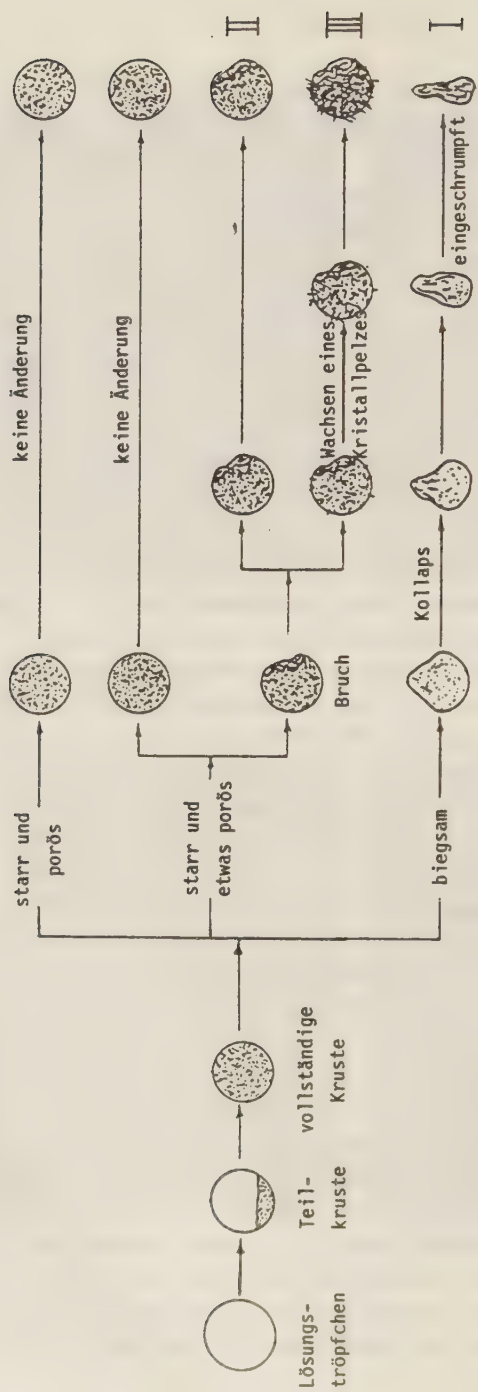


Abb. 4.5 Entstehung der verschiedenen Pulvermorphologien /83/

sehr voluminöses, lockeres Innengerüst aufweist. Die Deutung für die Ausbildung des Kristallpelzes an der Oberfläche würde sich von der oben genannten nicht unterscheiden.

Die zweistündige Calcination der Pulver bei 600°C bewirkt, daß die einzelnen Teilchen etwas schrumpfen und sich dadurch zwischen einigen Teilchen eine Verbindung ausbildet. Insgesamt ergibt sich dadurch eine Verschiebung der Teilchengrößenverteilungen zu etwas höheren Werten (vgl. Kap.4.1.2). Abb. 4.4 zeigt die REM-Aufnahme eines gemahlene Pulvers. Die ursprüngliche Morphologie ist zerstört, erkennbar sind die Bruchstücke der Teilchenkruste, wobei es sich um starke Agglomerate handelt.

Abb. 4.6 zeigt die Morphologie des kommerziellen Zinkoxids. Dieses wird nach dem französischen, indirekten Verfahren hergestellt. Dazu wird Zinkweiß zu Zinkmetall reduziert, dieses gereinigt, und durch anschließende Verdampfung und Oxidation erhält man Zinkoxid mit einer kleinen Teilchengröße.



(————— 1 µm)

Abb. 4.6 REM-Aufnahme des kommerziellen Zinkoxids der Fa. Lohss

4.1.2. Teilchengrößenverteilung

Die Teilchengrößenverteilung der reaktionsgesprühten Pulver hängt von der Anregungsfrequenz des für die Zerstäubung der Lösung verwendeten Ultraschallschwingers (100 kHz), von der Oberflächenspannung und der Dichte der Lösung ab. Der Ultraschallschwinger erzeugt Tröpfchen mit einem Durchmesser von etwa 5 - 50 μm , die daraus durch Trocknung entstehenden Pulverteilchen sind deutlich kleiner. Das Verfahren zur Abscheidung dieser Pulver aus einem Gasstrom muß verschiedene Bedingungen erfüllen. Es soll kleine Mengen an Pulvern mit einer Teilchengröße zwischen 0,1 und 30 μm aus einem Gasstrom, dessen Temperatur höher als 150°C ist, abscheiden können. Da die Gase aus aggressiven Säuredämpfen bestehen können, kommen nur entsprechend widerstandsfähige Materialien in Frage. Außerdem dürfen durch die Abscheidevorrichtung keine Verunreinigungen in die Pulver eingebracht werden. Es gibt keine Methode, die alle diese Punkte erfüllt. Die beste Methode für den Labormaßstab ist die Zyklonabscheidung. Sie hat allerdings den Nachteil, daß für Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 5 μm die Abscheidemenge rapide abnimmt, d. h. die vom Ultraschallschwinger erzeugte Verteilung wird modifiziert durch die Abscheidecharakteristik des verwendeten Zyklons.

a) Teilchengrößenverteilung der undotierten ZnO-Pulver

An undotierten ZnO-Pulvern, die aus Zinkacetat bzw. -nitrat hergestellt wurden, wurde der Einfluß der Ausgangsverbindungen und der Ofentemperatur bei der Reaktionssprühmethod auf die Teilchengrößenverteilung untersucht. Die Ofentemperatur wird außen am Al_2O_3 -Rohr gemessen, im Innern des Rohres ist die Temperatur deutlich niedriger, da Energie zur Erwärmung und Verdampfung der Lösung und eventuell zur Zersetzung der Salze verbraucht wird. Abb. 4.7 zeigt die Volumenverteilungen (Summenkurven) der Teilchengrößen für die verschiedenen Pulver, die mittels eines Lasergranulometers gemessen wurden. Die erhaltenen Teilchengrößenverteilungen sind ähnlich und relativ breit, ihre d_{50} -Werte liegen zwischen 8,5 und 11 μm . Die Schwankung

der d_{50} -Werte liegt innerhalb der Fehlergrenze für die Reproduzierbarkeit bei der Pulverherstellung (vgl. Kap. 4.5).

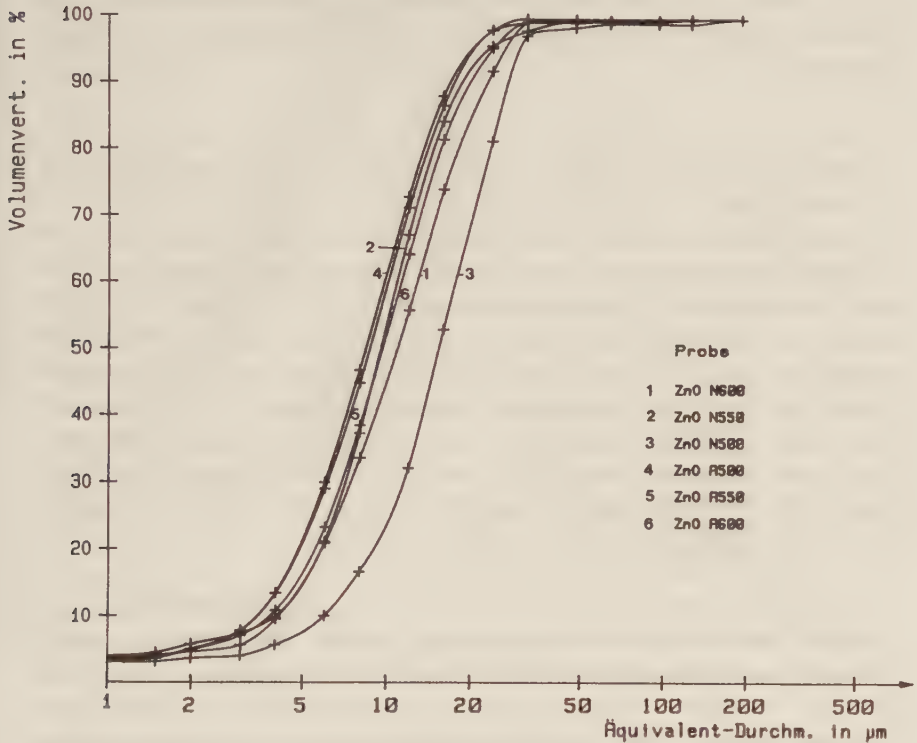


Abb. 4.7 Teilchengrößenverteilungen der A-ZnO- und N-ZnO-Pulver, hergestellt bei einer Ofentemperatur von 500, 550 und 600°C

Nur das bei 500°C aus Nitraten hergestellte ZnO-Pulver hat einen deutlich höheren d_{50} -Wert, der auf das Zusammenkleben mehrerer Teilchen zurückzuführen ist, wie in REM-Aufnahmen beobachtet werden konnte. Bei der Herstellung von Pulvern aus Zinkacetat und Zinknitrat bei 500°C bleibt aufgrund der niedrigen Ofentemperatur in beiden Pulvern ein größerer Anteil unersetzter Restphasen zurück (Kap. 4.2.2). Bei Zinkacetat liegt der Schmelzpunkt der unersetzten Restphasen über 200°C, bei Zinknitrat dagegen unter 100°C, d. h. bei N-Pulvern können die-

se Phasen aufschmelzen und das Pulver kann dann z. B. im Zyklon bei der Abscheidung zusammenkleben. Bei einer Ofentemperatur von $\geq 550^{\circ}\text{C}$ ist die Teilchengrößenverteilung der reaktionsgesprühten Pulver nicht von den verwendeten Ausgangsverbindungen abhängig.

b) Teilchengrößenverteilung der dotierten, reaktionsgesprühten ZnO-Pulver

Die Teilchengrößenverteilungen aller reaktionsgesprühten Pulver wurden gemessen. Die Teilchengrößenverteilungen der sieben verschiedenen Zusammensetzungen (Tab. 3.2) der bei 550°C hergestellten A-Pulver liegen im schraffiert gezeichneten Bereich der Abb. 4.8. Bei den N-Pulvern liegen die Teilchengrößenverteilungen für dieselben Zusammensetzungen in dem schraffiert gezeichneten Bereich der Abb. 4.9. Die Teilchengrößenverteilungen gleichen denen der undotierten ZnO-Pulver: die d_{50} -Werte der A-Pulver liegen zwischen 8,5 und 17 μm , die der N-Pulver zwischen 9,5 und 14,5 μm .

Die d_{50} -Werte für A- und N-Pulver variieren etwas stärker als bei den undotierten ZnO-Pulvern, wobei die Teilchengrößenverteilungen der N-Pulver in einem engeren Bereich liegen als die der A-Pulver. Diese stärkere Variation ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die verschieden dotierten Pulver auch eine unterschiedliche Lösungszusammensetzung zur Folge hatten.

Um die unzersetzten Restphasen aus den Pulvern zu entfernen, wurden sie bei 600°C zwei Stunden calciniert. Dies hat zwei gegenläufige Effekte zur Folge. Die einzelnen Teilchen schrumpfen etwas durch die Wärmebehandlung, gleichzeitig sintern aber einige Teilchen zusammen, wie die REM-Aufnahmen der Pulver zeigen. Insgesamt bewirkt die Calcination eine Verschiebung der Teilchengrößenverteilungen zu etwas höheren Werten, die d_{50} -Werte erhöhen sich durchschnittlich um 10 - 20 %.

Die hohlen, reaktionsgesprühten Pulverteilchen sind nicht dazu geeignet, beim Sintern eine dichte Keramik zu bekommen.

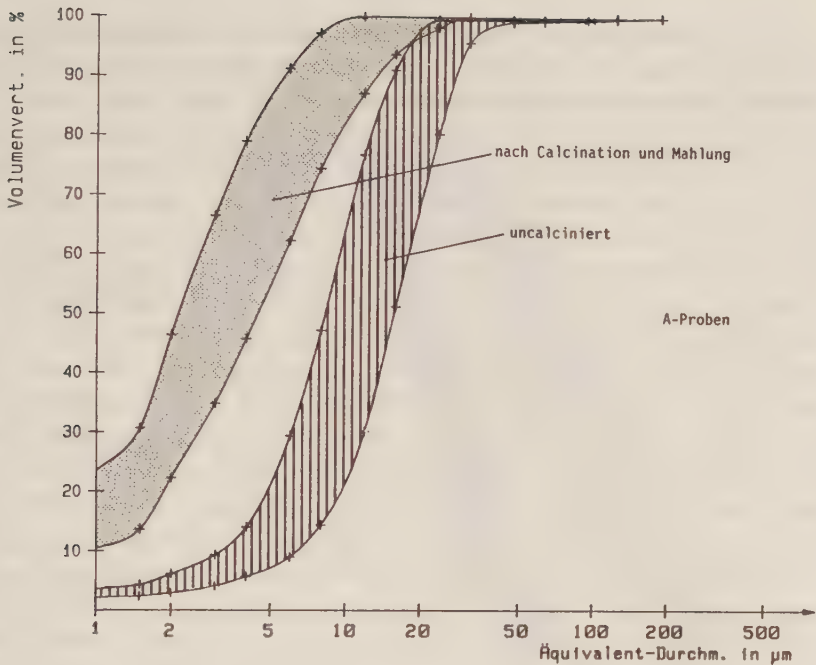


Abb. 4.8 Bereiche der Teilchengrößenverteilungen der dotierten A-Pulver. Schraffierter Bereich: unbehandelt; gepunktet: nach Calcination und anschließender Mahlung

Deshalb wurden die calcinierten Pulver vor der Weiterarbeitung in Kugelmøhlen gemahlen. Durch Variation der Mahldauer und des Pulver/Wasserverhältnisses wurde versucht, ein möglichst feines Pulver ohne große Verunreinigungen durch Mahlabrieb zu erhalten. Am günstigsten erwies sich eine Mahldauer von 21 Stunden und ein Pulver/Wasser-Verhältnis von 1:1.

Im gepunkteten Bereich der Abb. 4.8 befinden sich die Teilchengrößenverteilungen der gemahlenen A-Pulver, ihre d_{50} -Werte liegen zwischen 2,1 und 4,4 μm . Die Teilchengrößenverteilungen der gemahlenen N-Pulver sind innerhalb des gepunkteten Bereichs in Abb. 4.9, die d_{50} -Werte liegen zwischen 2,3 und 5,6 μm . Durch Mahlung verringert sich der d_{50} -Wert der calcinierten Pulver etwa um den Faktor 5. Wie schon bei den undotierten Pul-

vern sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, die auf die Verwendung von Acetat- bzw. Nitratverbindungen als Ausgangsstoffe zurückgeführt werden könnten.

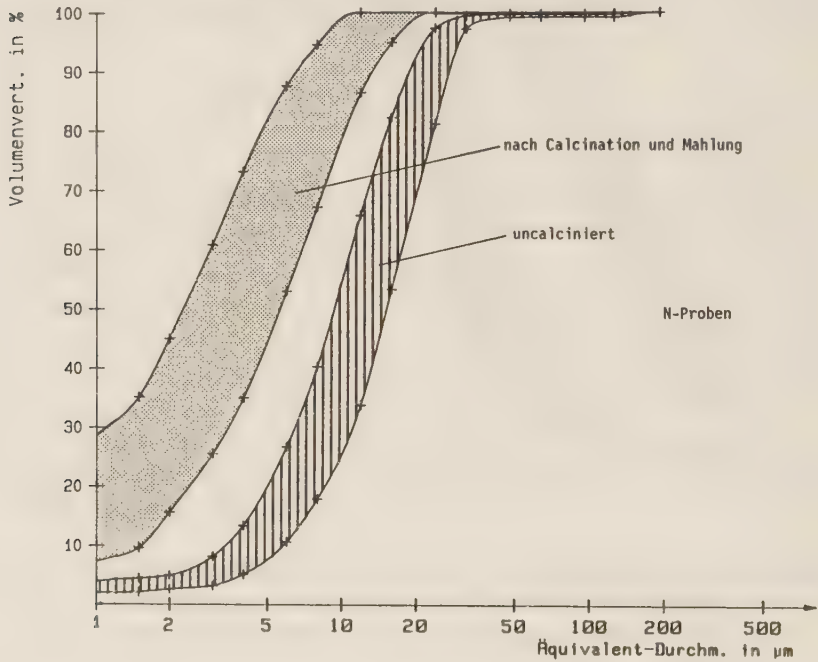


Abb. 4.9 Bereiche der Teilchengrößenverteilungen der dotierten N-Pulver. Schraffierter Bereich: unbehandelt; gepunktet: nach Calcination und anschließender Mahlung

c) Teilchengrößenverteilung der konventionellen Rohstoffe

Das kommerzielle ZnO der Fa. Lohss zeigt eine relativ enge Teilchengrößenverteilung, die Durchmesser der Teilchen liegen zwischen 0,11 und 1,1 µm. Der d_{50} -Wert beträgt 0,25 µm, d.h. dieses Pulver ist um den Faktor 10 feiner als die gemahlene reaktionsgesprühten ZnO-Pulver. Die konventionellen Dotierungs-oxide dagegen sind relativ grob und werden deshalb auf d_{50} -Werte zwischen 1 - 5 µm vorgemahlen. Die Mahlung von ZnO mit den Dotierungs-oxiden bewirkt dann hauptsächlich nur noch eine Mischung und keine weitere Zerkleinerung.

4.1.3. Spezifische Oberfläche

a) Spezifische Oberfläche der undotierten ZnO-Pulver

An undotierten ZnO-Pulvern, hergestellt aus Zinkacetat bzw. -nitrat, wurde der Einfluß der Ausgangsverbindungen und der Ofentemperaturen auf die spezifische Oberfläche der Pulver untersucht. Die spezifischen Oberflächenwerte der bei einer Ofentemperatur von 500, 550 und 600°C aus wäßrigen Zinkacetat- bzw. -nitratlösungen präparierten Pulver sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die Oberfläche der uncalcinierten A-Pulver beträgt 22 - 26 m²/g und verändert sich nicht signifikant mit steigender Ofentemperatur. Die bei 500°C hergestellten N-Pulver besitzen eine spezifische Oberfläche von ca. 3 m²/g, die bei 600°C hergestellten weisen etwa den doppelten Wert auf. Insgesamt ist die Oberfläche der A-Pulver etwa um den Faktor 5 größer. Nach einer zweistündigen Calcination bei 600°C zeigen beide Pulverarten unabhängig von der Herstellungstemperatur ähnliche spezifische Oberflächenwerte, die zwischen 4 - 6 m²/g liegen. Die spezifische Oberfläche der A-Pulver hat bei der Calcination sehr stark abgenommen, während die der N-Pulver sich nur wenig verkleinert hat. Bei der bei 500°C hergestellten N-Probe hat sie sogar zugenommen.

Tabelle 4.1 Spezifische Oberflächenwerte der undotierten ZnO-Pulver

Probe	Spezifische Oberfläche in m ² /g bei einer Ofentemperatur von		
	500°C	550°C	600°C
A-ZnO uncalc.	24	22	26
A-ZnO calc. 600°C	5	4	6
N-ZnO uncalc.	3	4	6
N-ZnO calc. 600°C	4	4	4

Die A-Pulver besitzen vor der Calcination eine relativ hohe Oberfläche, die nicht signifikant von der Herstellungstemperatur abhängig ist. Die N-Pulver dagegen haben eine geringe spezifische Oberfläche, die sich mit steigender Herstellungstemperatur vergrößert. Durch die Herstellungsmethode bedingt sollten jedoch A- und N-Pulver eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Die gefundenen Unterschiede lassen sich aber durch die verschiedenen Zersetzungscharakteristiken der Ausgangsmaterialien erklären. Zinknitrat und ebenso basisches Zinknitrat haben einen niedrigen Schmelzpunkt. Diese Verbindungen können in der Reaktionssprühapparatur vor ihrer Zersetzung aufschmelzen und so die Oberfläche der gebildeten Teilchen stark verringern.

Durch eine zweistündige Calcination bei 600°C verändert sich die Oberfläche bei beiden Pulverarten. Bei dieser Temperatur setzt bereits ein Sintervorgang ein. Die zerklüftete Oberfläche (vor allem bei den A-Pulvern) verschwindet und die Kristallite beginnen in beiden Pulvern zu wachsen. (vgl. Kap. 4.4.1.1). Die spezifische Oberfläche der A- und N-Pulver wird dadurch sehr ähnlich.

b) Spezifische Oberfläche der dotierten ZnO-Pulver

In Tab. 4.2 sind die spezifischen Oberflächenwerte für alle präparierten ZnO-Varistormodellsysteme vor und nach der Calcination und nach der Mahlung zusammengestellt. Die Ofentemperatur bei der Pulverherstellung betrug 550°C, die Pulver wurden bei 600°C zwei Stunden calciniert und anschließend 21 Stunden gemahlen. Alle A-Pulver zeigen vor der Calcination eine hohe spezifische Oberfläche, während bei den N-Pulvern nur die Pulver, die aus Essigsäure und/oder Zitronensäure enthaltenden Lösungen präpariert worden waren, eine hohe spezifische Oberfläche besitzen. N-Pulver, die aus Lösungen ohne organische Bestandteile ($\text{ZnO}+\text{Co}$, $\text{ZnO}+\text{Mn}$, $\text{ZnO}+\text{Bi}$, $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$) hergestellt wurden, weisen die für N-Pulver typischen niedrigen Oberflächenwerte auf. Vor der Calcination verhalten sich die dotierten Pulver wie die undotierten.

Tab. 4.2 Spezifische Oberflächenwerte der dotierten ZnO-Zusammensetzungen, uncalciniert, nach Calcination und nach Mahlung

Probe	Lösungszusammensetzung	Spezif. Oberfläche in m ² /g		
		uncalc.	calc.	gemahlen
A-ZnOCo	H ₂ O	37	5	5
N-ZnOCo	H ₂ O	8	4	6
A-ZnOMn	H ₂ O	47	6	7
N-ZnOMn	H ₂ O	13	5	7
A-ZnOBi	80 ml HAC	35	19	20
N-ZnOBi	5 ml HNO ₃	8	6	9
A-ZnOSb	120 ml HAC	35	33	37
N-ZnOSb	106 ml HAC + Z.	42	25	29
A-ZnOCoMnBi	67 ml HAC	48	21	26
N-ZnOCoMnBi	5 ml HNO ₃	17	10	12
A-ZnOCoMnSb	233 ml HAC	40	39	41
N-ZnOCoMnSb	80 ml HAC + Z.	40	23	26
A-ZnOCoMnBiSb	266 ml HAC	26	27	30
N-ZnOCoMnBiSb	67 ml HAC + Z.	46	24	24

Z. = Zitronensäure

Mit der Calcination nimmt die Oberfläche bei allen Pulvern ab, besonders stark bei den Systemen A-ZnO+Co und A-ZnO+Mn. Dieser Effekt konnte schon bei den undotierten ZnO-Pulvern beobachtet werden, die mit diesen Systemen in der Lösungszusammensetzung vergleichbar sind. Eine relativ hohe Oberfläche wird allerdings bei A-Pulvern, die aus essigsäuren Lösungen und bei N-Pulvern, die aus Lösungen mit organischen Bestandteilen (Essigsäure, Zitronensäure) hergestellt wurden, auch nach der Calcination gefunden. Durch die Zugabe von organischem Material sind die Kristallite im Pulver auch nach der Calcination bei

600°C noch nicht stark gewachsen (vgl. Kap. 4.4.1.2), so daß die spezifische Oberfläche noch relativ hoch ist.

Durch die Mahlung steigt die Oberfläche der calcinierten Pulver um 5 - 20 % an, was durch die Entstehung neuer Oberflächen beim Zerbrechen der Teilchen erklärt werden kann.

Das kommerzielle Zinkoxid der Fa. Lohss hat eine spezifische Oberfläche von 8,8 m²/g. Nach der Mahlung mit den Dotierungen liegt die Oberfläche bei allen gemischten Systemen bei etwa 8,0 m²/g.

4.1.4. Diskussion

Die reaktionsgesprühten Pulver fallen verfahrensbedingt als hohle, unregelmäßig geformte Teilchen an. Diese Morphologie ist ungünstig, um beim Sintern der Pulver eine dichte Keramik zu erhalten, wie sie für Varistoren erforderlich ist. Sie wurde vielmehr schon dazu eingesetzt, um poröse Materialien zu erzeugen /84/. Die Pulver wurden deshalb gemahlen. Nach der Mahlung bestehen sie dann zu 10 - 30 % aus Teilchen, die kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ sind, d. h. die Teilchengröße liegt in der richtigen Größenordnung. Die Schalenbruchstücke sind starke Agglomerate, was eventuell beim Sintern zu Problemen führen kann. Die spezifische Oberfläche von reaktionsgesprühten Pulvern, sofern Essigsäure oder Zitronensäure in der Sprühlösung vorhanden ist, liegt höher als von konventionellem ZnO . Bei vielen chemisch präparierten Pulvern ist die spezifische Oberfläche hoch, aber wichtiger für das Sinterverhalten ist die Morphologie der Teilchen und der Agglomerationszustand /85/. Die Dotierungen sind in den Lösungen homogen verteilt, d. h. man kann davon ausgehen, daß alle Pulverteilchen dieselbe Zusammensetzung haben. Eine Entmischung ist nur innerhalb eines Teilchens möglich.

Das kommerzielle ZnO besteht aus kleinen globularen Teilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung und einer mittel hohen spezifischen Oberfläche, d. h. dieses Pulver hat die Voraussetzungen dafür, um ein gutes Sinterverhalten zu zeigen. Ein großer Nachteil der konventionellen Pulvermischungen ist, daß die Dotierungsoxide trotz Vormahlung immer noch um den Faktor 10 größer sind als das Zinkoxid, d.h. die Komponenten, die nur im Prozentbereich zugegeben werden, sind relativ grob. Dadurch wird es schwierig, eine gleichmäßige Dotierungsverteilung bei der konventionellen Methode zu erreichen. Dieses Problem tritt bei den reaktionsgesprühten Pulvern nicht auf.

Wie sich diese Gegebenheiten auf das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung tatsächlich auswirken und damit die elektrischen Eigenschaften der Proben bestimmen, zeigen die Ergebnisse in Kap. 5.

4.2. Thermische Analyse

4.2.1. Zersetzungscharakteristik der Ausgangsmaterialien

Die Reaktionen bei der Zersetzung der Hauptkomponenten Zinkacetat und -nitrat und der dabei auftretende Gewichtsverlust wurde mit Hilfe der Differenz-Leistungs-Kalorimetrie (DSC) und der Thermogravimetrie (TG) untersucht. Diese Untersuchungen geben Hinweise, welche Reaktionen bei der Pulverherstellung in der Reaktionssprühapparatur ablaufen /86/. Abb. 4.10 bzw. Abb. 4.11 zeigen die Ergebnisse der thermischen Analyse von Zinkacetat bzw. -nitrat bei einer Heizrate von 40 K/min in O₂-Atmosphäre.

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O schmilzt im eigenen Kristallwasser bei etwa 100°C und geht bei weiterem Erwärmen in das Anhydrid über /87/. Die DSC-Analyse (Abb. 4.10; ausgezogene Kurve) zeigt einen endothermen Peak bei etwa 100°C, und die TG-Untersuchung (Abb. 4.10; gestrichelte Kurve) ergibt einen Gewichtsverlust von 17 %, der der Abgabe von 2 Molekülen Wasser entspricht. Ab

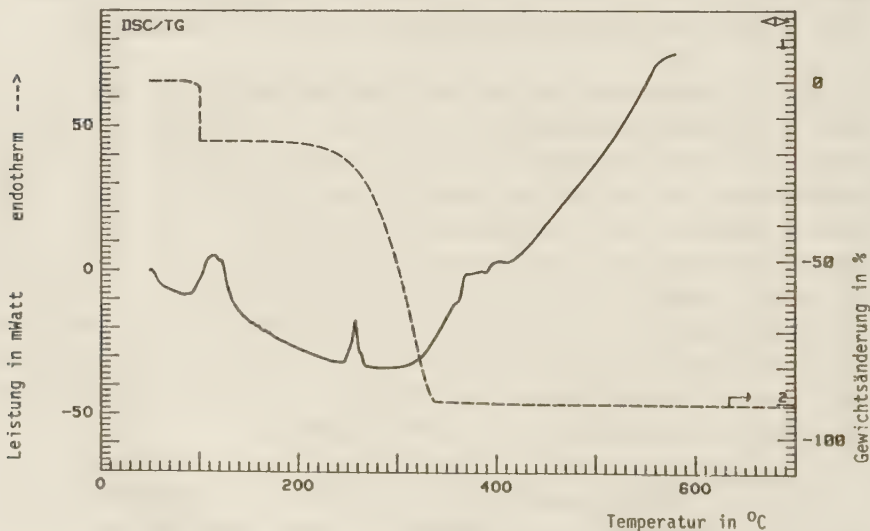


Abb. 4.10 DSC- und TG-Untersuchung von Zn(CH₃COO)₂·2H₂O bei einer Heizrate von 40 K/min in O₂-Atmosphäre

200°C zersetzt sich wasserfreies Zinkacetat unter Bildung von Essigsäure und basischem Salz /88/. Die Probe verliert oberhalb 200°C wieder an Gewicht, die DSC-Analyse zeigt bei etwa 250°C einen endothermen Peak, der möglicherweise dem Schmelzen des basischen Salzes ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$; Smp. 250°C) zuzuordnen ist. Wasserfreies Zinkacetat zersetzt sich nicht nur zu ZnO , sondern es sublimiert auch ab 200°C bei einem Druck von 150 mm Hg /89/. Bei Atmosphärendruck liegt die Temperatur etwas höher. Das Abdriften der Basislinie bei der DSC-Messung ab 300°C wird durch die Sublimation verursacht, Peaks bei höheren Temperaturen können aufgrund der Basisliniendrift nicht mehr aufgelöst werden. In diesem Temperaturbereich wird ein Peak für die exotherme Zersetzung des basischen Zinkacetats /90/ erwartet, aber nicht gefunden. Ab 420°C tritt kein weiterer Gewichtsverlust auf, die Zersetzung ist beendet.

Zinknitrat schmilzt bei 45°C und zersetzt sich ab 140°C unter Abgabe von Wasser, Salpetersäure und nitrosen Gasen in mehreren Schritten zu ZnO /91/. Die TG-Untersuchung (Abb. 4.11;



Abb. 4.11 DSC- und TG-Untersuchung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ bei einer Heizrate von 40 K/min in O_2 -Atmosphäre

gestrichelte Kurve) zeigt ab 80°C einen Gewichtsverlust, der in wenig ausgeprägten Stufen bis 370°C abgeschlossen ist. Die DSC-Analyse (Abb. 4.11; ausgezogene Kurve) ergibt verschiedene endotherme Peaks, die keiner definierten Reaktion zugeordnet werden können. Die Unterschiede zur Zersetzung des Zinkacetats liegen darin, daß die Reaktion endotherm verläuft und keine Sublimation stattfindet.

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.12) und $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4.13) bei drei verschiedenen Heizraten in Sauerstoffatmosphäre ergibt folgendes:

- Wird die Heizrate erhöht, verschieben sich aufgrund kinetischer Effekte die Reaktionen zu höheren Temperaturen. Da auch die Aufheizung der Lösungströpfchen in der Apparatur rasch erfolgt, bedeutet dies, daß für eine vollständige Zersetzung

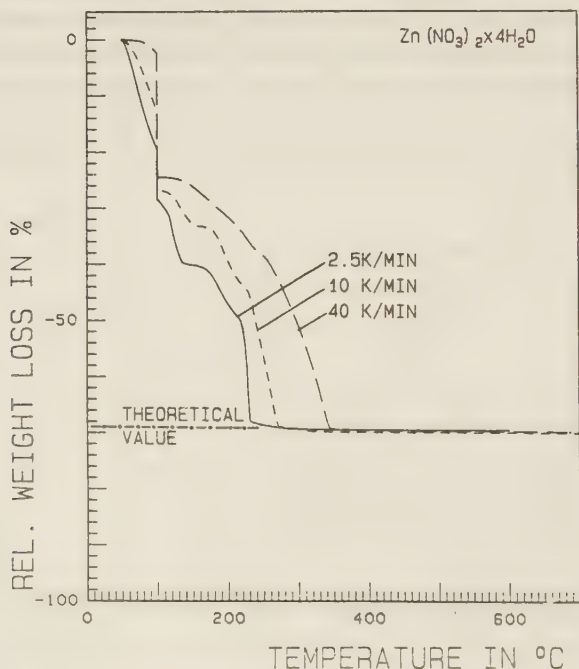


Abb. 4.12 Thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 3 verschiedenen Heizraten in O_2 -Atmosphäre /86/

höhere Temperaturen (etwa 400 - 500°C) nötig sind als man aus der Zersetzungstemperatur der Substanz erwarten würde.

- Der Gesamtgewichtsverlust sollte unabhängig von der Heizrate sein. Dies trifft auch für die Zersetzung von Zinknitrat (Abb. 4.12) zu. Bei der Zersetzung von Zinkacetat (Abb. 4.13) dagegen hängt der Gesamtgewichtsverlust von der Heizrate ab. Bei Zinkacetat treten über 180°C zwei konkurrierende Reaktionen auf. Zinkacetat zersetzt sich in ZnO, gleichzeitig aber sublimiert es unzersetzt und zwar umso mehr, je weiter die Reaktion vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist. Wenn diese Sublimation auch in der Reaktionssprühapparatur auftritt und die feine, absublimierte Zinkverbindung mit dem Zyklon nicht abgeschieden werden kann, so bedeutet das, daß sich die nicht sublimierenden Dotierungen im abgeschiedenen A-Pulver anreichern (vgl. Kap. 4.3.2).

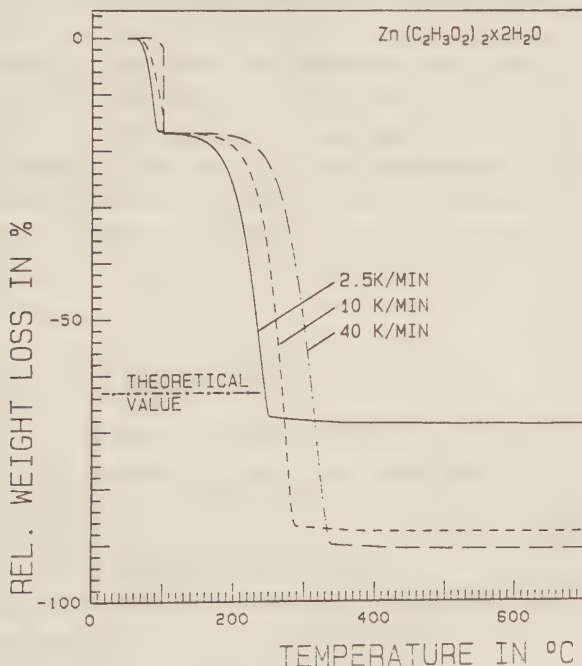


Abb. 4.13 Thermogravimetrische Untersuchung von Zinkacetat bei drei verschiedenen Heizraten in O_2 -Atmosphäre /86/

4.2.2. Unzersetzte Phasen in reaktionsgesprühten ZnO-Pulvern

a) Undotierte ZnO-Pulver

Aus den thermoanalytischen Untersuchungen der Ausgangsverbindungen ist bekannt, daß zur vollständigen Zersetzung von Zinkacetat bzw. -nitrat bei einer Heizrate von 40 K/min eine Temperatur von mindestens 350°C nötig ist. Da die Aufheizrate für die Tröpfchen in der Reaktionssprühapparatur aber größer ist, wird eine höhere Temperatur erforderlich (vgl. Kap.4.2.1). Da die Temperatur im Rohr geringer war, mußte also angenommen werden, daß sich die Acetate bzw. Nitrates nicht vollständig in die Oxide zersetzen konnten. Daher wurde der Restphasengehalt der undotierten ZnO-Pulver in Abhängigkeit von der Ofentemperatur untersucht. Der bei der thermogravimetrischen Untersuchung gefundene Gewichtsverlust wurde als ein Maß für die im Pulver vorhandenen, unzersetzten Restphasen gewertet.

Tabelle 4.3 Anteil an unzersetztem Material in reaktionsgesprühten, undotierten ZnO-Pulvern

Probe	Gewichtsverlust in % von ZnO-Pulvern, hergestellt bei einer Ofentemperatur von		
	500°C	550°C	600°C
A-ZnO	8	7	4
N-ZnO	23	15	5

Der Gewichtsverlust nimmt bei der Verwendung von Zinkacetat bzw. -nitrat als Ausgangsmaterial mit steigender Ofentemperatur ab, da die Zersetzungsreaktionen bei höherer Temperatur schon weiter fortgeschritten sind. Bei gleicher Ofentemperatur liegt der Gewichtsverlust bei den N-Pulvern höher, weil bei diesen die vorhandenen unzersetzten Phasen nicht absublimieren können, wie dies bei den A-Pulvern der Fall ist. Betrachtet man nur den Restphasengehalt, wäre eine möglichst hohe Ofentemperatur wünschenswert, um so eine vollständige Umsetzung in der Reaktionssprühapparatur zu erreichen.

b) Dotierte ZnO-Pulver

Bei den reaktionsgesprühnten, dotierten Pulvern wurde der Gehalt an Restphasen ebenfalls mittels Thermogravimetrie kontrolliert (Tab. 4.4).

Tab. 4.4 Anteil an unzersetztem Material in reaktionsgesprühnten, dotierten ZnO-Pulvern

Probe	Lösungszusammensetzung	Gewichtsverlust in %
A-ZnOCo	H ₂ O	5
N-ZnOCo	H ₂ O	5
A-ZnOMn	H ₂ O	6
N-ZnOMn	H ₂ O	5
A-ZnOBi	80 ml HAC	13
N-ZnOBi	5 ml HNO ₃	8
A-ZnOSb	120 ml HAC	16
N-ZnOSb	106 ml HAC + Zittr.sre.	5
A-ZnOCOmnBi	67 ml HAC	8
N-ZnOCOmnBi	5 ml HNO ₃	8
A-ZnOCOmnSb	233 ml HAC	25
N-ZnOCOmnSb	80 ml HAC + Zittr.sre.	3
A-ZnOCOmnBiSb	266 ml HAC	25
N-ZnOCOmnBiSb	67 ml HAC + Zittr.sre.	5

Mit Wasser als Lösungsmittel wird der geringste Gehalt an Restphasen gefunden. Der Gewichtsverlust ist in diesem Fall für die A- und N-Pulver fast gleich, er beträgt etwa 5 %. Mit zunehmendem Essigsäuregehalt in der Sprühlösung steigt der Gewichtsverlust bis auf 25 %. Essigsäure hat eine höhere Verdampfungsenthalpie als Wasser, d. h. die Temperatur in essigsauren Tröpfchen ist niedriger als in wässrigen. Dadurch zersetzt sich weniger Material und es sublimiert auch weniger ab, d. h. beide

Effekte bewirken, daß mehr unzersetztes Material in den Pulvern zurückbleibt. Die gleichzeitige Zugabe von Essigsäure und Zitronensäure bewirkt, daß durch die exotherme Zersetzung von Zitronensäure die Temperatur in den Tröpfchen nicht absinkt, so daß der Restphasengehalt etwa bei 5 % bleibt.

4.2.3. Diskussion

Für das Reaktionssprüh-Verfahren werden lösliche Verbindungen benötigt, die sich bei relativ niedrigen Temperaturen rückstandsfrei in die gewünschte Oxidphase zersetzen. Die Zersetzungscharakteristik von Zinkacetat und -nitrat ist ähnlich und zeigt, daß diese beiden Salze dafür geeignet sind. Von den verwendeten Dotierungselementen existieren lösliche Acetat- und Nitratverbindungen, so daß alle Zusammensetzungen präpariert werden können. Bedingt durch die kurze Verweilzeit in der Apparatur werden die Pulver nicht bis zur eingestellten Ofentemperatur aufgeheizt. So bleibt ein gewisser Anteil an unzersetzten Verbindungen in den Pulvern zurück, die einen zusätzlichen Calcinationsschritt erforderlich machen. Dieser könnte durch eine längere Verweildauer des Pulvers in der Apparatur oder eine höhere Ofentemperatur vermieden werden. Bei dem derzeitigen Versuchsaufbau ist aber beides nicht möglich. Eine Alternative stellt eine externe Calcination bei 600°C dar. Dadurch wird die Zersetzung in die Oxidphase vollständig abgeschlossen, wie die Überprüfung der so behandelten Pulver mittels Thermogravimetrie ergab.

4.3. Chemische Analyse

4.3.1. Verunreinigungen

Sowohl alle Ausgangsverbindungen, als auch die gemahlene reaktionsgesprühten Pulver wurden mittels optischer Emissionsspektralanalyse (OES) auf Verunreinigungen untersucht. Jede Analyse wurde dreimal durchgeführt. Tabelle 4.5 zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 4.5 Ergebnisse der Spurenanalyse

Probe	g.Sp.	s.g.Sp.
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Si	-
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Si	-
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Al*, Si	Mg*
$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Si	-
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	Mn
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sn	Ni
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	Mg
$\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Si	Mg*
ZnO	Pb, Cd	Fe, Cu
Co_3O_4	Fe, Ni	Pb
MnCO_3	Na, Ca, Mg	Ni, Fe
Bi_2O_3	Cu, Fe	As, Fe
Sb_2O_3	As, Ca, Pb, K, Na	Zn

* wurde nur bei einer Analyse gefunden

g. Sp. = geringe Spuren

c: 10^{-3} bis 10^{-2} Gew%

s. g. Sp. = sehr geringe Spuren

c: 10^{-4} bis 10^{-3} Gew%

Die Ausgangsverbindungen für das Reaktionssprühen weisen als Verunreinigung hauptsächlich Si auf. Aufgrund der Verwendung von p.a. Substanzen werden Verunreinigungen nur in sehr kleinen Mengen erwartet, die Analyse dient zur Kontrolle der Herstellerangaben. Bei der Analyse der reaktionsgesprühten Pulver nach der Mahlung ergibt sich, daß durch die Pulverherstellung in der Reaktionssprühapparatur keine Verunreinigungen ein-

geschleppt werden und durch die Verwendung der neuen Kunststoffmühlen (Delrin) können Verunreinigungen aus dem Mahlvorgang auf Achatkugelabrieb (Si) reduziert werden.

4.3.2. Stöchiometrie der hergestellten Pulver

Die Stöchiometrie der chemisch und konventionell präparierten Pulver wurde mittels ICP überprüft. Es zeigte sich, daß der Dotierungsgehalt der Pulver dem in den Lösungen entspricht. Ausnahmen bilden einzig die A-Pulver, die Wismut und/oder Antimon enthalten. Hier sind die Dotierungen im Pulver im Vergleich zur Lösung angereichert. Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

Beim Erhitzen von Zinkacetat treten zwei konkurrierende Reaktionen auf (vgl. Kap. 4.2.1), nämlich erstens die Zersetzung zu ZnO und zweitens die Sublimation von unzersetztem Zinkacetat. Es entstehen dabei feine Partikel (Abb. 4.14), die im verwendeten Zyklon nur unvollständig abgeschieden werden können. Neben Zinkacetat kann auch basisches Zinkacetat (Zn_4Oac_6), das bei der Zersetzung von Zinkacetat entsteht, sublimieren /92/.

Bei der Verwendung der zweiwertigen Ionen Kobalt und/oder Mangan als Dotierung, entspricht die Stöchiometrie der der Lösung, weil diese Ionen das Zinkion im Zinkacetat bzw. im basischen Zinkacetat ersetzen können und so ebenfalls durch Sublimation verlorengehen. Anders dagegen bei den dreiwertigen Ionen. Sie können das Zinkion nicht ersetzen, sublimieren daher auch nicht und reichern sich folglich im abgeschiedenen Pulver an /93/.

Es wurde versucht, diese unerwünschte Stöchiometrieänderung durch Variation der Herstellungsbedingungen oder durch Zusätze zur Lösung zu unterdrücken. Untersucht wurde die Stöchiometrieänderung an einer Zinkacetatlösung mit 10 Vol% Essigsäure (entspricht einem Essigsäure/ Zn^{2+} -Verhältnis von 9:1), die 1 at% Wismut als Dotierung enthielt. Die Lösung wurde bei 500, 550

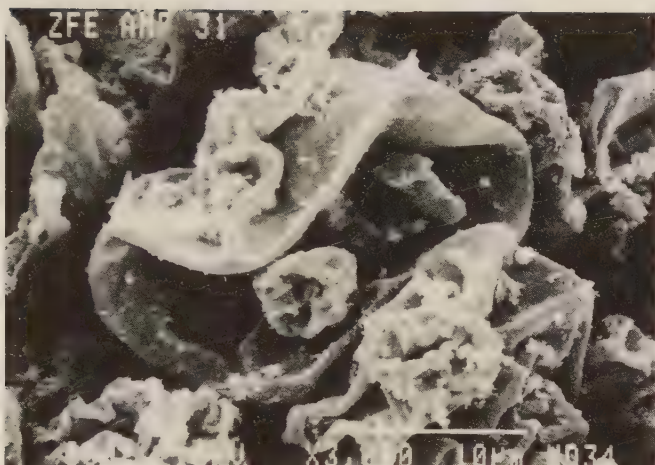


Abb. 4.14 REM-Aufnahme eines A-Pulverteilchens mit feinen Partikeln auf der Oberfläche ($\longleftrightarrow$ 10 μm)

und 600°C versprüht. Nach dem Reaktionssprühen enthält das Pulver 1,8 at% Wismut unabhängig von der Herstellungstemperatur, was wahrscheinlich an der geringen Variationsbreite der Ofentemperatur liegt. Die Anreicherung von Wismut im reaktionsgesprühten Pulver wird geringer, wenn der Essigsäureanteil in der zu versprühenden Lösung erhöht wird (Tab. 4.6). Bei 30 Vol% Essigsäure im Lösungsmittel (Essigsäure/ Zn^{2+} 27:1) beträgt der Wismutgehalt nur noch 1,3 at%. Der Anteil an Essigsäure in der Lösung kann nicht weiter erhöht werden, da bei 33 Vol% Verpufungen beim Versprühen auftreten. Der erhöhte Essigsäuregehalt in der Sprühlösung verbraucht mehr Verdampfungswärme und deshalb sinkt die Temperatur in den Tröpfchen gegenüber wässrigen Tröpfchen. Bei einer niedrigeren Temperatur sublimiert weniger Zinkacetat bzw. basisches Zinkacetat, d. h. es reichert sich weniger Wismut im Pulver an. Diese Erklärung ist konsistent mit der Beobachtung, daß der Restphasengehalt mit zunehmendem Essigsäuregehalt steigt (Kap. 4.2.2).

Weitere Versuche zur Unterdrückung der Stöchiometrieände-

rung wurden mit Chelatbildnern wie Zitronen- und Weinsäure gemacht. Diese Substanzen sollen Komplexe mit den Ionen bilden und so die Sublimation verhindern. Zum Teil kann die Sublimation von Zinkacetat durch Zugabe von Zitronen- und Weinsäure tatsächlich unterdrückt werden. Allerdings tritt erst bei einem Verhältnis Chelatbildner/ Zn^{2+} von 1:15 ein deutlicher Effekt auf. Bei Zugabe von Zitronensäure/ Zn^{2+} im Verhältnis 1:2 oder 1:1 kann die Stöchiometrieänderung verhindert werden, allerdings kann bei dieser hohen Konzentration nicht mehr von einem Acetatsystem gesprochen werden. Außerdem wird das Pulver bei dieser hohen Zitronensäurekonzentration schwarz, weil elementarer Kohlenstoff entsteht. Elementarer Kohlenstoff ist durch die anschließende Calcination bei 600°C nicht mehr vollständig zu entfernen und wirkt sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften aus. Der Gehalt an Weinsäure kann nicht weiter erhöht werden, da diese in so hohen Konzentrationen nicht mehr löslich ist.

Tab. 4.6 Lösungszusammensetzung und die dazugehörigen Bi-Gehalte der Pulver

Lösungs- zusammen- setzung	Essigsäure			Zitronensäure		Weinsäure	
	Zn^{2+}			Zn^{2+}		Zn^{2+}	
	9:1	18:1	27:1	1:100	1:15	1:100	1:15
Bi-Gehalt ($\pm 0,1\%$)	1,8	1,4	1,3	1,9	1,3	1,9	1,2

4.3.3. Diskussion

Die elektrischen Eigenschaften der Varistoren hängen sehr stark von den Dotierungen und Verunreinigungen ab, auch wenn diese nur in kleiner Konzentration vorhanden sind. Deshalb werden für die Varistorpräparation relativ reine Ausgangsmaterialien verwendet. Die Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien wurden kontrolliert und entsprachen den Herstellerangaben. Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß bei den verschiedenen Präparationsschritten möglichst wenig Verunreinigungen eingeschleppt werden. Durch die Pulverpräparation mit der Reaktionsprühapparatur werden keine Verunreinigungen in die Pulver gebracht. Die stärkste Verunreinigung ist Si und sie gelangt aus dem Achatkugelabrieb beim Mahlen in die Pulver.

Die Stöchiometrie von allen N-Pulvern und einem Teil der A-Pulver entspricht der der Lösung, aber bei dem anderen Teil der A-Pulver tritt aufgrund der Sublimation von Zinkacetat bzw. basischen Zinkacetat eine Stöchiometrieänderung auf, die unerwünscht ist. Sie kann zwar durch verschiedene Maßnahmen reduziert werden, aber sie ist nicht vollständig zu verhindern. Für die Anwendung des Reaktionssprüh-Verfahrens in größerem Maßstab stellt sich bei diesen Pulverzusammensetzungen die Frage, ob die Veränderung der Zusammensetzung so unter Kontrolle zu bringen ist, daß unter Berücksichtigung der absublimierenden Menge die gewünschte Stöchiometrie reproduzierbar eingestellt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde so verfahren, daß als erstes die A-Pulver präpariert und deren Zusammensetzungen mittels ICP analysiert wurden. Anschließend wurden die N-Pulver und K-Pulver mit der dem Analysenergebnis entsprechenden Stöchiometrie präpariert.

4.4. Phasenanalyse

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde der Phasenbestand der undotierten und dotierten A- und N-Pulver vor und nach der Calcination untersucht. Für die Auftragung der Intensität wurde bei den Röntgendiffraktogrammen der Wurzelmaßstab gewählt, weil dadurch kleine Peaks besser erkennbar sind. Die Intensitätsangaben dürfen nicht absolut betrachtet werden, da aufgrund der etwas unterschiedlichen Schüttgewichte der Pulver, das streuende Volumen für alle Aufnahmen nicht genau gleich war. Aus der auftretenden Linienverbreiterung und deren Abhängigkeit von Theta wurde an einigen Proben die Kristallitgröße und das Maß an Gitterverspannungen errechnet. Die Form der zugrunde gelegten Verteilung von Teilchengrößen und Gitterverspannungen ist von erheblichen Einfluß auf das Ergebnis. Was die Genauigkeit der Bestimmung von Teilchengrößen anbelangt, so kann der Fehler bei Absolutmessungen 30 % und mehr betragen /76/. Die hier genannten Werte sollten als Abschätzung verstanden werden und nur der Gang der Kristallitgrößen und Gitterverspannungen diskutiert werden.

Bei den undotierten ZnO-Pulvern wurde der Einfluß der Ausgangsmaterialien und der Herstellungstemperatur auf den Phasenbestand, die Kristallitgröße und den Anteil an Gitterverspannungen bestimmt. Ebenfalls wurde verfolgt, wie sich die Kristallitgröße und die Gitterverspannung mit steigender Calcinationstemperatur verändern. Bedingt durch die Herstellung aus der Lösung liegen bei den reaktionsgesprühten Pulvern andere Phasen vor als bei den konventionell präparierten Oxidgemischen. Diese Phasen, die Kristallitgröße und das Maß an Gitterverspannung wurden soweit möglich bei den dotierten reaktionsgesprühten Pulvern vor und nach der Calcination bei 600°C bestimmt. Zur Aufklärung der Vorgänge, die beim Sintern ablaufen, wurde die Entwicklung der Phasenausbildung mit der Temperatur in Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien an ausgewählten Beispielen mit einem Heizdiffraktometer untersucht.

4.4.1. Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur

4.4.1.1. Reaktionsgesprühete, undotierte A- und N-Pulver

An undotierten ZnO-Pulvern, die aus Zinkacetat bzw. -nitrat bei 500, 550 und 600°C hergestellt wurden, wurde der Phasenbestand, die Kristallitgröße und der Anteil an Gitterverspannung untersucht. Abb. 4.15 und 4.16 zeigen als Beispiele die Röntgendiffraktogramme der uncalcinierten bzw. der bei 400, 600 und 750°C zwei Stunden lang calcinierten A- bzw. N-Pulver, die bei 500°C hergestellt worden waren. Bei diesen Röntgendiffraktometrieaufnahmen wurde Co-Strahlung verwendet. Bei den uncalcinierten Pulvern zeigen die A-Pulver stärker verbreiterte und weniger intensive ZnO-Reflexe als die N-Pulver. Nur bei den N-Pulvern ist eine Zweitphase, die als $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (markiert mit Pfeilen) identifiziert wurde, erkennbar. Die A-Pulver besitzen einen hohen Untergrund, eine zweite Phase ist nicht erkennbar.

Durch die Calcination bei 400°C steigt die Reflexintensität der A-Pulver deutlich stärker als die der N-Pulver, aber die Reflexe der N-Pulver sind trotzdem noch schmaler und von höherer Intensität. Diese Aussage gilt auch dann, wenn man nicht nur die Reflexhöhe, sondern auch die integrierte Fläche betrachtet. Die Reflexe der Zweitphase bei den N-Pulvern sind verschwunden, da sich $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zersetzt hat. Nach der Calcination bei 600°C sind die Reflexe beider Pulver noch etwas schmaler und intensiver geworden, die Röntgendiffraktogramme der A- und N-Pulver sind jetzt fast gleich. Nach der Calcination bei 750°C sind jetzt die Reflexe der A-Pulver schmaler und intensiver als die der N-Pulver. Die Intensitätszunahme kann durch die Annahme erklärt werden, daß in den unbehandelten Pulvern amorphe Anteile vorliegen, die bei der Temperaturbehandlung kristallisieren. Zusätzliches ZnO entsteht bei der Calcination durch die Zersetzung der Restphasen.

Pulver, die bei höherer Ofentemperatur hergestellt worden waren, zeigen schmalere Reflexe mit einer höheren Intensität. Dies gilt sowohl für Pulver aus Acetaten als auch für Pulver

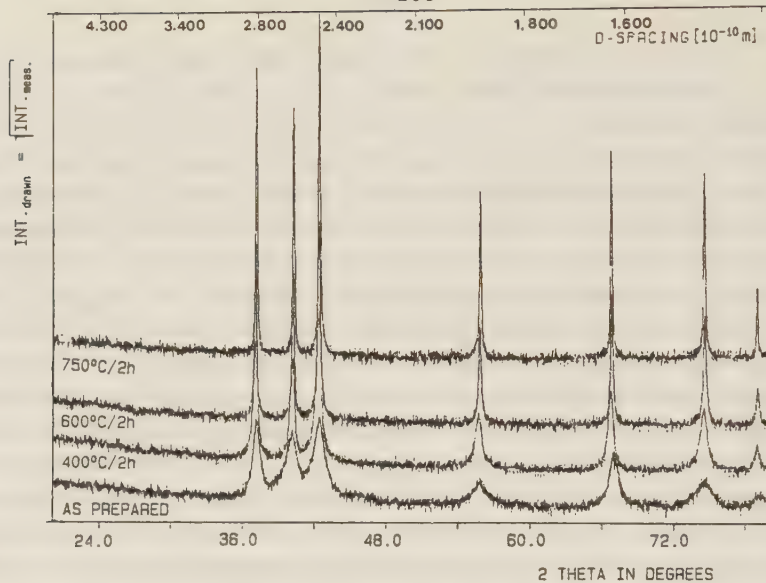


Abb. 4.15 Röntgendiffraktogramme des bei 500°C hergestellten A-Pulvers (uncalc. bzw. bei 400, 600 und 750°C calc.)

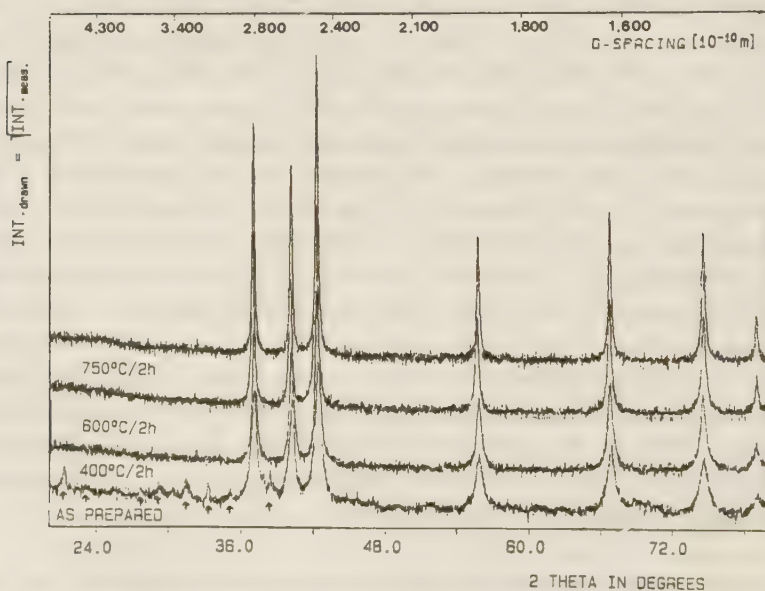


Abb. 4.16 Röntgendiffraktogramme des bei 500°C hergestellten N-Pulvers (uncalc. bzw. bei 400, 600 und 750°C calc.)

aus Nitraten. Dieser Unterschied bleibt auch nach der Calcination bei den verschiedenen Temperaturen erhalten.

Abb. 4.17 zeigt die Auftragung $b \cdot \cos\theta$ gegen θ (vgl. Kap. 3.5.1) des bei 500°C hergestellten uncalcinierten A-Pulvers. Die korrigierten Halbwertsbreiten der Linien wurden aus dem Originalröntgendiffraktogramm, das in Abb. 4.15 verkleinert dargestellt ist, errechnet. Aus dem Ordinatenabschnitt für $\theta = 0$ ergibt sich die Kristallitgröße, die Gitterverspannung e wird nach Gl. 3.3 berechnet.

Die Kristallitgröße wird zu 20 nm berechnet und wie aus dem Ansteigen der Kurve ersichtlich, enthält die Probe Gitterverspannungen, deren Wert $4,7 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Die Reflexe der Netzebenen, die parallel zur c-Achse im hexagonalen ZnO-Gitter verlaufen (100 und 110), liegen deutlich unterhalb der Kurve. Mit dem Ordinatenschnittpunkt der Kurve bilden sie eine parallele Gerade zur Abszisse, d. h. bei diesen Reflexen ist die Linienverbreiterung nur auf die geringe Kristallitgröße zurückzuführen. Aus der Definition der Gitterverspannungen (Gl. 3.4) folgt, daß in Richtung der a-Achsen des hexagonalen Gitters kaum Gitterverspannungen gefunden werden, allerdings dagegen in Richtung der c-Achse. Dies ist plausibel, weil die Sauerstoffatome parallel zur AB-Ebene eine dichteste Kugelpackung bilden. Die Verzerrungen in Richtung der c-Achse könnten dann mit der Besetzung der Tetraederlücken zusammenhängen.

Abb. 4.18 zeigt dieselbe Auftragung wie Abb. 4.17 für das bei 400°C calcinierte Pulver. Die Kurve ist nach unten verschoben, d. h. die Kristallitgröße ist gestiegen und der Anstieg ist flacher, d. h. die Gitterverspannungen haben deutlich abgenommen. Reflexe, deren $b \cdot \cos\theta$ -Wert deutlich unterhalb der Kurve liegt, sind nicht mehr zu beobachten.

Für die Calcinationstemperaturen 600 und 750°C ist der Fehler der Auswertemethode aufgrund der geringen Linienverbreiterung zu groß, als daß Kristallitgröße und Gitterverspannungen errechnet werden könnten. Eine Übersicht über die anderen undo-

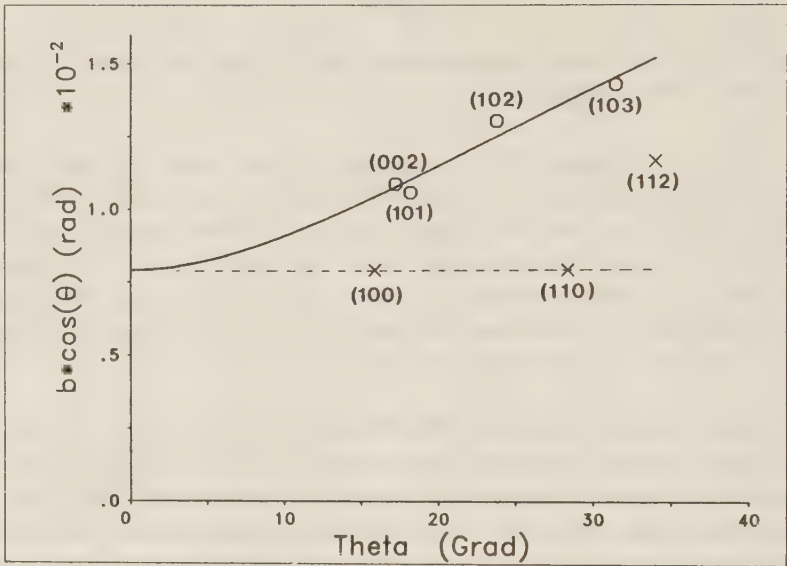


Abb. 4.17 Auftragung $b \cdot \cos \theta$ gegen θ für das bei 500°C hergestellte uncalcinierte A-Pulver

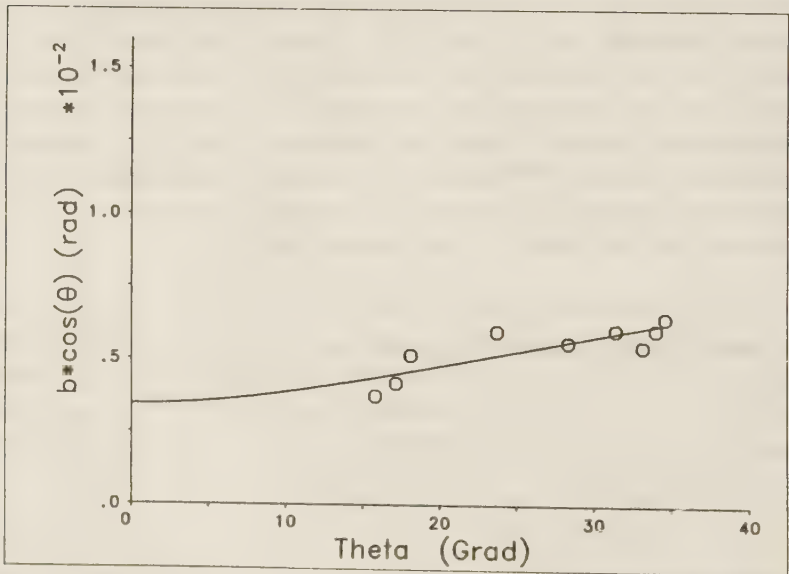


Abb. 4.18 Auftragung $b \cdot \cos \theta$ gegen θ für das bei 500°C hergestellte und bei 400°C calcinierte A-Pulver

tierten A- und N-Pulver gibt Tab. 4.7.

Tab. 4.7 Kristallitgröße L und Gitterverspannungen e der undotierten ZnO-Pulver

Probe	Ofentemperatur 500°C		Ofentemperatur 600°C	
	L	e	L	e
A-Pulver				
uncalc.	20 nm	$4,7 \cdot 10^{-3}$	21 nm	$2,0 \cdot 10^{-3}$
400°C	45 nm	$1,8 \cdot 10^{-3}$	30 nm	$0,6 \cdot 10^{-3}$
N-Pulver				
uncalc.	55 nm	$3,0 \cdot 10^{-3}$	100 nm	$2,2 \cdot 10^{-3}$
400°C	56 nm	$0,3 \cdot 10^{-3}$	107 nm	$0,95 \cdot 10^{-3}$

Vor der Calcination beträgt die Kristallitgröße der A-Pulver unabhängig von der Herstellungstemperatur ca. 20 nm. Sie liegt damit deutlich niedriger als die der entsprechenden N-Pulver. Durch eine Calcination bei 400°C wachsen die Kristallite in den A-Pulvern bis maximal auf die doppelte Größe. Bei den N-Pulvern ist bei der bei 500°C hergestellten Probe keine Änderung zu beobachten. Diese Probe ist aber insofern ungewöhnlich, als sie einen hohen Anteil an Restphasen als Verunreinigungen enthält (vgl. Kap. 4.2.2). Die reinere, bei 600°C hergestellte Probe führt beim Tempern bei 400°C zu leicht erhöhten Kristallitgrößen. Die Kristallite sind bei den N-Pulvern vermutlich deshalb von vornherein größer, weil bei der Herstellung dieser Pulver die unzersetzten Restphasen im Pulver aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes schmelzen können und so eine Ostwaldreifung bewirken.

In den uncalcinierten Pulvern sind deutlich Gitterverspannungen enthalten, die jedoch bei einer höheren Herstellungstemperatur geringer sind. Hier ist die Beweglichkeit der Gitterbausteine hoch genug, um ein "idealeres" Gitter auszubilden. Nach einer Calcination bei 400°C haben dann auch die Gitterverspannungen stark abgenommen.

Durch das Reaktionssprühen entstehen also Pulver mit sehr kleinen Kristallitgrößen und es sind Gitterverspannungen vorhanden, beides Effekte, die die Sinterreaktivität eines Pulvers erhöhen. Durch die Calcination wachsen zwar die Kristallite, aber sie sind immer noch relativ klein verglichen mit den konventionellen Pulvern. Die Gitterverspannungen sind durch die Calcination bei 600°C verschwunden.

4.4.1.2. Reaktionsgesprühte dotierte A-Pulver

Aufgrund des ähnlichen Zersetzungsverhaltens und Gewichtsverlustes bei den TG-Untersuchungen wurden die Pulver in Gruppen unterteilt, die hier nach steigendem Restphasengehalt geordnet sind. Als Beispiel wird für eine Gruppe nur das Diffraktogramm einer Probe gezeigt.

a) ZnO+Co, ZnO+Mn und ZnO+Co,Mn,Bi

Diese Pulver enthalten noch 5 - 8 % unzersetzte Restphasen. Sie wurden aus Lösungen präpariert, die am wenigsten Essigsäure enthielten (1 - 60 ml/l). Die uncalcinierten Pulver zeigen bereits ZnO-Reflexe, die aber stark verbreitert und wenig intensiv sind. Reflexe der Restphasen werden nicht gefunden, sie liegen unter der röntgenografischen Nachweisgrenze.

Abb. 4.19 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung ZnO+Co, uncalciniert. Bei niedrigeren Temperaturen wird eine Co- bzw. Mn-Phase erwartet, da erst ab etwa 600 bzw. 900°C 1 at% Co bzw. Mn im ZnO-Gitter löslich sind /94, 95/. Es wird aber sowohl bei den uncalcinierten als auch bei den bei 600°C calcinierten Proben mit Co- und/oder Mn-Dotierung keine Dotierungsphase gefunden. Das liegt vermutlich daran, daß diese Phasen aufgrund ihres geringen Anteils und schlechten Kristallinität unter der Nachweisgrenze liegen. Wismut ist in ZnO so gut wie nicht löslich /96/, so daß auch Reflexe einer Bi-Phase erwartet, aber nicht gefunden werden. Für diese Phase gilt dasselbe wie für die Co- und Mn-Phasen.

Nach der zweistündigen Calcination bei 600°C zeigen die Pulver schmälere ZnO-Reflexe, deren Intensität deutlich zugenommen hat. Abb. 4.20 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der Probe ZnO+Co, calciniert bei 600°C. Die Kristallitgröße dieser Probe liegt etwa bei 100 nm, Gitterverspannungen sind keine vorhanden, soweit dies mit der verwendeten Auswertemethode feststellbar war.

b) ZnO+Bi und ZnO+Sb

Der Restphasenanteil dieser Pulver liegt zwischen 13 und 16 %. Die Sprühlösung enthielt 80 - 120 ml Essigsäure/l Lösung. Diese beiden Zusammensetzungen zeigen ZnO-Reflexe mit einer geringeren Intensität als die unter a) behandelten Pulver und mit stärker verbreiterten Reflexen. Abb. 4.21 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der uncalcinierten Probe der Zusammensetzung ZnO+Sb. Im Untergrund deuten sich hier Reflexe einer zweiten Phase an, die einer basischen Zinkacetatverbindung zuzuordnen sind. In der Abb. 4.21 ist darauf mit Pfeilen hingewiesen. Bei größerer Verstärkung werden diese zusätzlichen Reflexe besser erkennbar als in der vorliegenden verkleinerten Abbildung. Da Wismut und Antimon nicht im ZnO-Gitter löslich sind [96, 97], werden Reflexe einer Bi- bzw. Sb-Phase erwartet, aber nicht detektiert.

Nach einer zweistündigen Calcination bei 600°C sind die ZnO-Reflexe zwar schmaler, aber nicht von so großer Intensität wie bei den unter a) behandelten Proben. Die Reflexe der zweiten Phase sind verschwunden, da sich die Restphasen zersetzt haben. In Abb. 4.22 wird als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der Probe ZnO+Sb, die bei 600°C zwei Stunden calciniert wurde, gezeigt.

Wie schon aus den noch stärker verbreiterten ZnO-Reflexen erkennbar, ist hier die Kristallitgröße kleiner als bei den unter a) behandelten Proben. Sie liegt etwa bei 40 nm. Zusätzlich sind trotz der Calcination bei 600°C noch geringe Gitterverspannungen vorhanden.

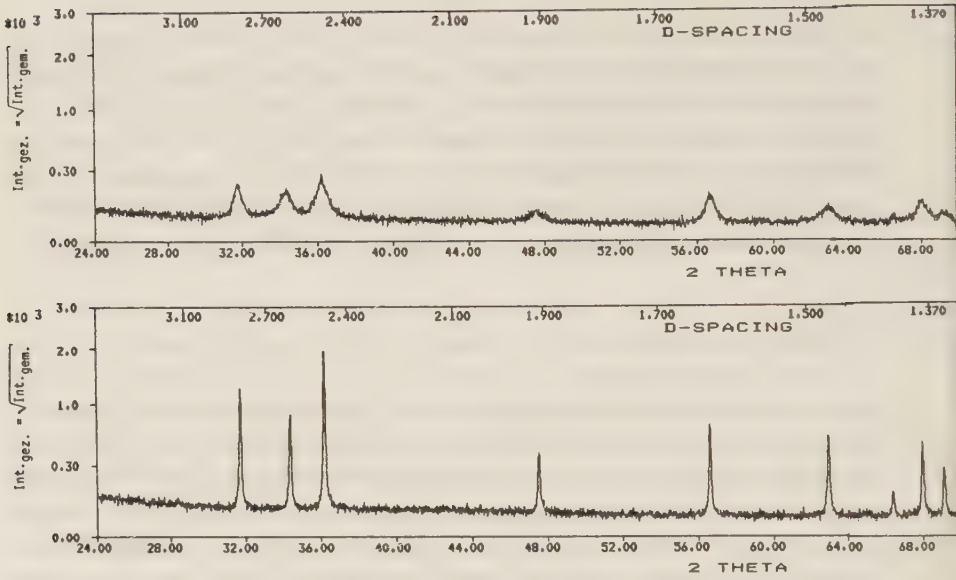


Abb. 4.19 + 4.20 Röntgendiffraktogramme des A-ZnO+Co-Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

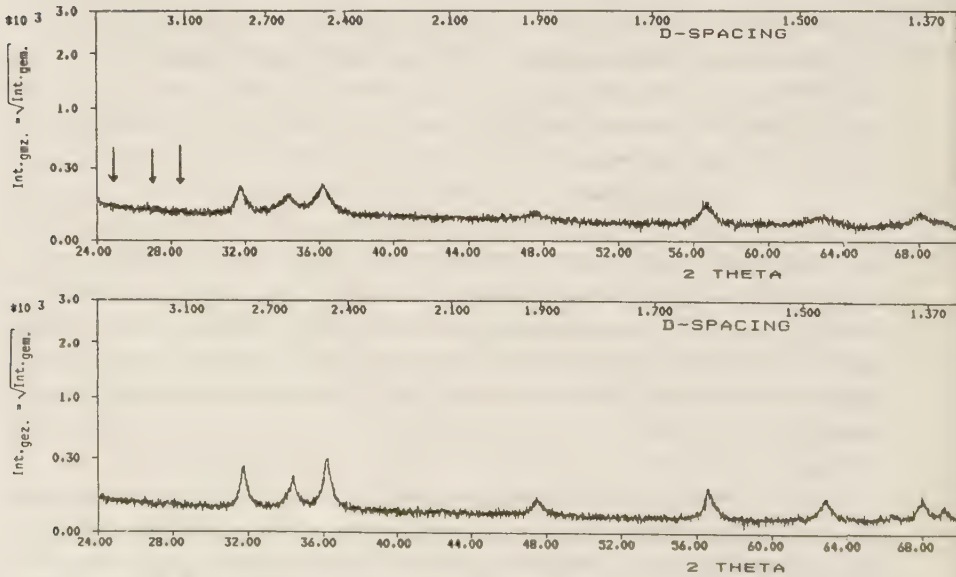


Abb. 4.21 + 4.22 Röntgendiffraktogramme des A-ZnO+Sb-Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

c) $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Sb}$ und $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$

Der Restphasenanteil dieser Proben liegt am höchsten und beträgt etwa 24 %. Die Sprühlösung bestand zu einem Viertel aus Essigsäure. Diese beiden Zusammensetzungen zeigen breite ZnO -Reflexe, deren Intensität zwischen den Proben unter Punkt a) und b) liegen. Im hohen Untergrund werden die Reflexe einer zweiten Phase deutlich sichtbar (Pfeile) und können der Verbindung $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden. Der hohe Essigsäureanteil in der Sprühlösung verursacht den hohen Anteil dieser Phase. Phasen mit Dotierungskomponenten können nicht nachgewiesen werden. Abb. 4.23 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$, uncalciniert.

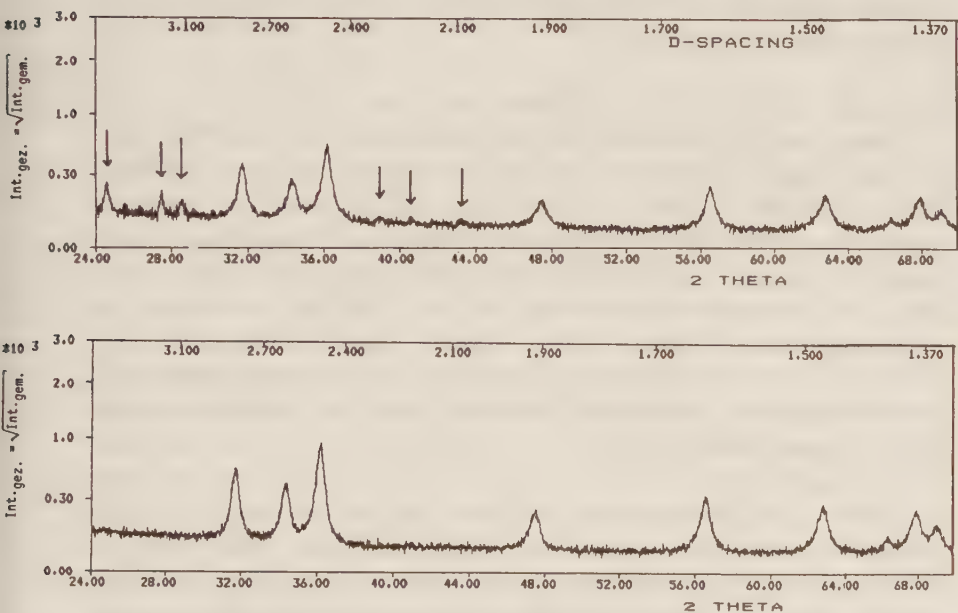


Abb. 4.23 + 4.24 Röntgendiffraktogramme des $\text{A-ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$ -Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

Eine zweistündige Calcination bei 600°C bringt zwar eine Verschmälerung der ZnO -Reflexe, aber die Intensität steigt nur wenig. Da sich die Restphasen zersetzt haben, sind diese Refle-

xe verschwunden. Abb. 4.24 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm des Pulvers der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$, zwei Stunden calciniert bei 600°C . Die Kristallitgröße liegt hier mit etwa 30 nm am niedrigsten und trotz der Calcination ist noch ein relativ hoher Anteil an Gitterverspannungen von $4 \cdot 10^{-3}$ vorhanden.

4.4.1.3. Reaktionsgesprühte dotierte N-Pulver

Die Pulver werden wieder aufgrund ähnlichem Zersetzungsverhaltens und Gewichtsverlustes bei den TG-Untersuchungen in Gruppen unterteilt. Die Gruppen sind wieder nach steigendem Restphasengehalt geordnet.

a) $\text{ZnO}+\text{Sb}$, $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Sb}$ und $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$

Diese Pulver verlieren bei der TG-Untersuchung 3 - 4,5 % an Gewicht. Die Sprühlösung enthielt Zitronensäure. Die Röntgendiffraktogramme dieser Pulver zeigen ZnO -Reflexe, die weniger verbreitert sind als bei A-Pulvern derselben Zusammensetzung. Zudem weisen sie eine deutlich höhere Intensität auf. Abb. 4.25 zeigt das Röntgendiffraktogramm des $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ -Pulvers vor der Calcination. Reflexe einer zweiten Phase werden nicht gefunden, obwohl der Gewichtsverlust bei der TG-Untersuchung auf eine unzersetzte Nitratphase hinweist. Dasselbe gilt für Phasen der Dotierungskomponenten.

Durch eine zweistündige Calcination der Proben bei 600°C verdoppeln sich die Intensitäten der ZnO -Reflexe und die Peaks werden schmaler. Trotz der anfangs höheren Intensität der ZnO -Reflexe der N-Pulver haben diese nach der Calcination etwa dieselbe Intensität wie die der A-Pulver gleicher Zusammensetzung. Abb. 4.26 zeigt das Röntgendiffraktogramm des $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ -Pulvers nach einer Calcination bei 600°C . Diese Zusammensetzung besitzt, obwohl sie aus Nitraten präpariert wurde, eine relativ kleine Kristallitgröße von etwa 30 nm und sie enthält trotz der Calcination noch Gitterverspannungen $e = 2,4 \cdot 10^{-3}$.

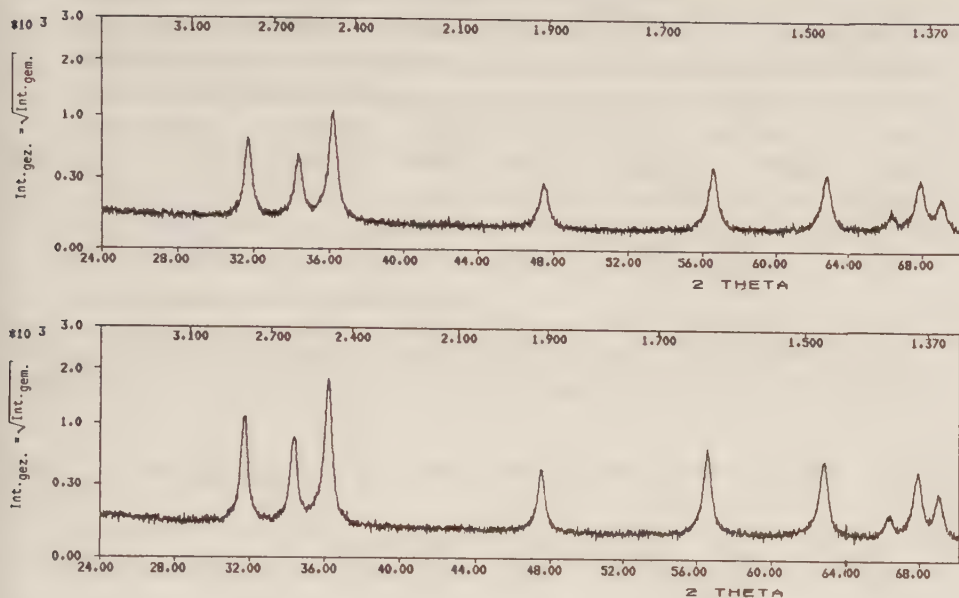


Abb. 4.25 + 4.26 Röntgendiffraktogramme des N-ZnO+Co,Mn,Bi,Sb-Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

b) ZnO+Co, ZnO+Mn

Der Restphasengehalt liegt bei ca. 5 %, das Lösungsmittel bestand fast nur aus Wasser. Die uncalcinierten Proben zeigen verbreiterte ZnO-Reflexe, deren Intensität etwas höher ist als bei den A-Pulvern derselben Zusammensetzung, aber geringer als die der unter Punkt a) behandelten N-Pulver. Zusätzlich werden Reflexe einer zweiten Phase detektiert, die der Verbindung $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden können. Reflexe von Co- bzw. Mn-Phasen werden nicht gefunden (s. A-Pulver). Abb. 4.27 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm der Zusammensetzung ZnO+Co vor der Calcination.

Nach einer zweistündigen Calcination bei 600°C sind die Reflexe der basischen Zinknitratverbindung verschwunden. Die ZnO-Reflexe sind schmaler und entsprechen in der Intensität denje-

nigen der A-Pulver derselben Zusammensetzung. Abb. 4.28 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm des ZnO+Co-Pulvers nach einer zweistündigen Calcination bei 600°C. Die Kristallitgröße liegt bei etwa 80 nm, Gitterverspannungen sind nicht vorhanden.

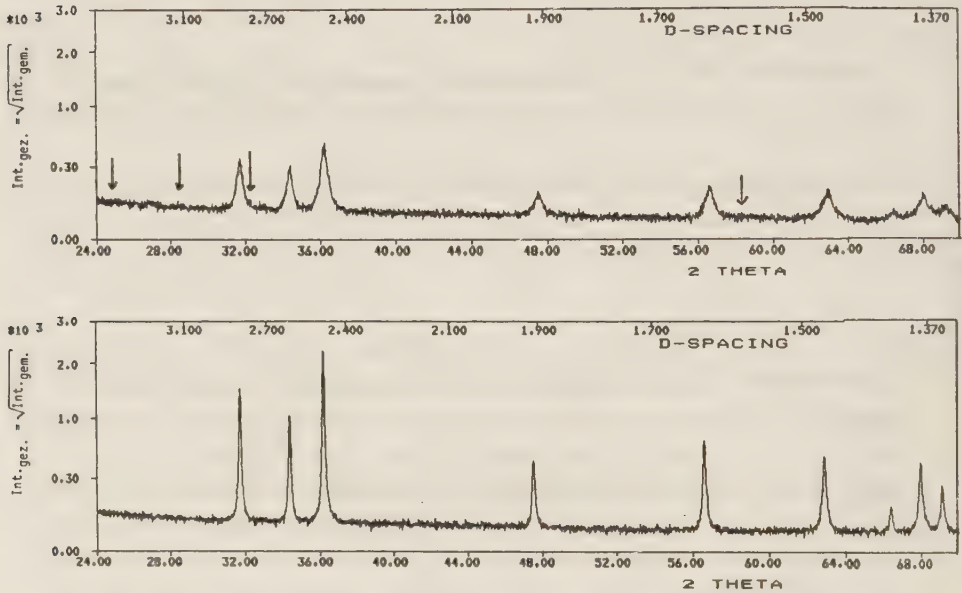


Abb. 4.27 + 4.28 Röntgendiffraktogramme des N-ZnO+Co-Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

c) ZnO+Bi und ZnO+Co,Mn,Bi

Der Gewichtsverlust liegt hier zwischen 7 und 9 %. In der Sprühlösung waren 5 ml HNO_3 /1 Lösung. Diese Pulver zeigen verbreiterte ZnO-Reflexe und gut erkennbare Reflexe der Verbindung $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pfeile). Die Intensität der ZnO-Reflexe ist etwas höher als bei A-Pulvern derselben Zusammensetzung; aber in der Reihe der N-Pulver weisen sie die geringste Intensität auf. Reflexe einer Dotierungsphase können auch hier nicht detektiert werden. Abb. 4.29 zeigt das Röntgendiffraktogramm des ZnO+Bi-Pulvers vor der Calcination.

Nach einer Calcination bei 600°C sind die Reflexe der Zweitphase verschwunden und die ZnO-Reflexe deutlich schmaler und intensiver. In diesem Fall ist die Reflexintensität der N-Pulver nach der Calcination doppelt so groß wie bei den entsprechenden A-Pulvern. Verglichen mit den anderen N-Pulvern sind die Peaks etwas breiter und nicht ganz so intensiv. Abb. 4.30 zeigt als Beispiel das Röntgendiffraktogramm des Pulvers der Zusammensetzung ZnO+Bi nach zweistündiger Calcination bei 600°C. Die Kristallitgröße liegt bei etwa 70 nm, Gitterverspannungen werden keine gefunden.

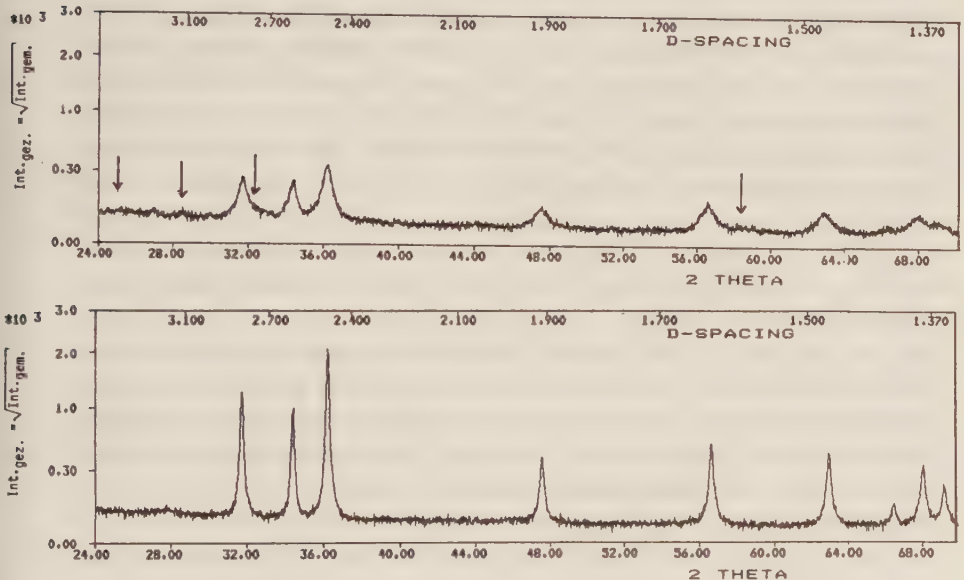


Abb. 4.29 + 4.30 Röntgendiffraktogramme des N-ZnBi-Pulvers, uncalciniert und bei 600°C calciniert

4.4.1.4. Vergleich zwischen A- und N-Pulvern

Ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme der uncalcinierten A- und N-Pulver ergibt, daß alle Pulver aus mikrokristallinem ZnO bestehen. Die ZnO-Reflexe sind stark verbreitert und wenig intensiv. Bei einigen Pulvern können Reflexe einer zweiten Phase identifiziert werden; es handelt sich um die Reflexe der un-

zersetzten Phasen $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Röntgenografisch können die unzersetzten Phasen erst ab einem gewissen Gehalt detektiert werden. Der in den Pulvern vorhandene Anteil hängt von der Zersetzungscharakteristik der Ausgangsmaterialien und von der Lösungszusammensetzung ab (vgl. Kap. 4.2.2). Reflexe von Dotierungsoxiden werden zum Teil erwartet, aber nicht gefunden. Sie können aufgrund ihres geringen Anteils und der schlechten Kristallinität nicht detektiert werden.

Die ZnO-Reflexe der N-Pulver sind intensiver und weniger stark verbreitert als die der A-Pulver derselben Zusammensetzung. Wie von den undotierten ZnO-Pulvern bekannt, haben die N-Pulver die größere Kristallitgröße, was die weniger verbreiteten Reflexe mit höherer Intensität erklärt. Diese Unterschiede sind auf das verschiedene Zersetzungsverhalten der verwendeten Ausgangsverbindungen zurückzuführen.

Beide Pulverarten enthalten bedingt durch die Herstellungsweise Gitterverspannungen. Weil die Pulver innerhalb sehr kurzer Zeit aus der Lösung abgeschieden werden, bleibt wenig Zeit für den Aufbau eines idealen Kristallgitters. Bei N-Pulvern, bei denen durch den Restphasengehalt eine nennenswerte Menge an Schmelze auftritt, sind die Gitterverspannungen geringer, da hier die Bausteine durch die Schmelze beweglicher sind und sich infolgedessen besser anordnen können.

Durch eine zweistündige Calcination bei 600°C werden bei allen Pulvern die ZnO-Reflexe intensiver und schmaler. Die Reflexe der unzersetzten Phasen sind verschwunden, da sie sich bei der Calcination zersetzt haben. Reflexe von Dotierungsoxiden werden auch hier nicht gefunden. Die Intensität der ZnO-Reflexe ist für A- und N-Pulver derselben Zusammensetzung etwa gleich hoch oder bei den N-Pulvern zum Teil etwas höher. Durch die Calcination steigt die Kristallitgröße an und Gitterverspannungen werden nicht mehr gefunden. Nur bei Pulvern, die aus Lösungen mit einem hohen Essigsäureanteil und/oder Zitronensäuregehalt hergestellt wurden, bleiben trotz Calcination die Kristallitgröße klein und das Maß an Gitterverspannungen hoch.

4.4.2. Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

Mit dem Heizdiffraktometer wurde die Phasenausbildung bei den Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co}$, $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$ untersucht. Diese Methode hat den Vorteil, daß direkt das Entstehen und Verschwinden von Phasen während des Sinterns verfolgt werden kann. Bei der Wertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß für diese Aufnahmen nur eine Pulveraufschlammung und kein Preßling verwendet werden konnte. Die hohe Oberfläche des Pulvers kann bei hohen Temperaturen zum Abdampfen flüchtiger Substanzen führen. Sprunghafte Änderungen in den Reflexlagen wie z. B. bei der A-Probe zwischen 650 und 700°C in Abb. 4.31, die zufällig mit der Kristallisation in der Probe zusammenfallen, sind Artefakte, da sie sich bei Wiederholung der Aufnahmen nicht reproduzieren lassen. Sie sind vermutlich auf sprunghafte Änderungen des Pt-Bandes zurückzuführen, auf das die Pulver aufgeschlämmt werden.

a) $\text{ZnO}+\text{Co}$

Bei dieser Zusammensetzung wird bei einer aus Acetaten hergestellten Probe die Entwicklung der Kristallitgröße mit der Temperatur verfolgt und mit einer konventionell präparierten Probe verglichen (Abb. 4.31). Die A-Probe zeigt bei Raumtemperatur neben den Beugungspeaks des Pt-Heizbandes nur stark verbreiterte ZnO -Reflexe, die wenig intensiv sind. Die Kristallitgröße liegt bei einigen Nanometern. Erst bei einer Temperatur über 700°C werden die ZnO -Reflexe schmaler und intensiver, d.h. die Kristallite wachsen.

Bei der konventionell präparierten Probe dagegen sieht man von Anfang an schmale, intensive ZnO -Reflexe, was auf eine Kristallitgröße $> 100 \text{ nm}$ /76/ hindeutet. Die Kristallite sind bereits zu groß, als daß eine Änderung beim Aufheizen erkannt werden könnte. Die zugemischte Dotierung Co_3O_4 liegt unter der Nachweisgrenze.

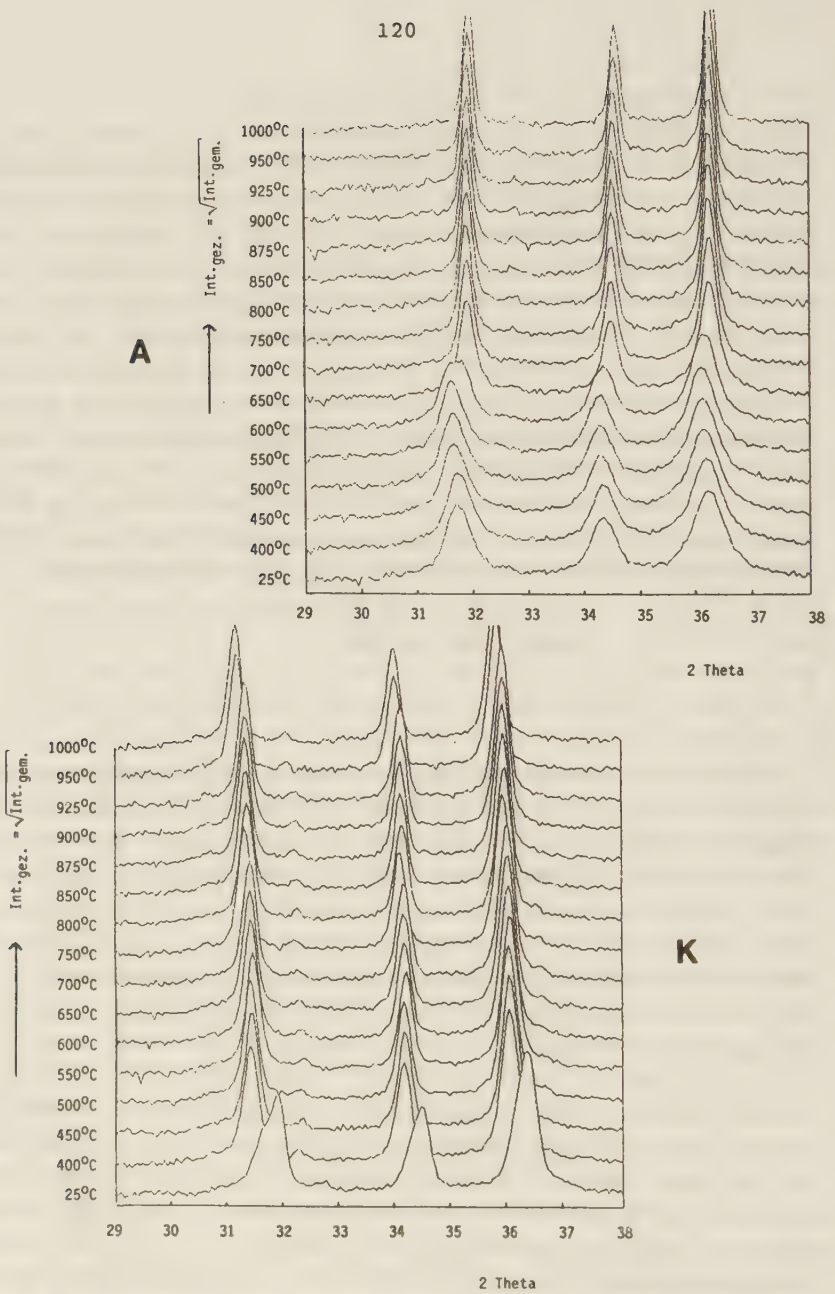


Abb. 4.31 Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung ZnO+Co bei verschiedenen Temperaturen (A-Probe und konv. präp.)

b) $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$

In diesem Fall wird die Phasenausbildung bei zwei reaktionsgesprühten Proben verglichen, die sich nur hinsichtlich ihrer Ausgangsmaterialien bei der Herstellung unterscheiden. Die Proben wurden bei 50°C , zwischen 500 und 950°C und wieder bei 50°C gemessen. In Abb. 4.32 und 4.33 ist die Intensität linear aufgetragen. Um die kleinen Peaks der Zweitphasen auch erkennen zu können, sind zusätzlich die jeweiligen Ausdrücke mit größerer Verstärkung abgebildet.

Die A-Probe (Abb. 4.32) zeigt bei 50°C neben den Beugungs-

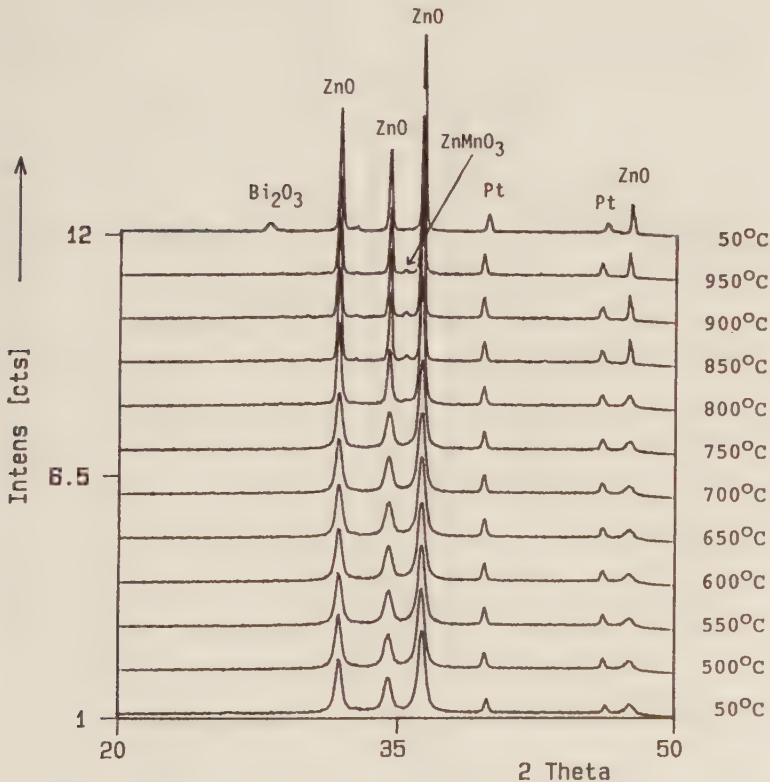


Abb. 4.32 Röntgendiffraktogramme des A- $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$ -Pulvers bei verschiedenen Temperaturen

peaks des ZnO und des Pt-Heizbandes nicht identifizierbare Beugungspeaks, die vermutlich von einer Restphase aus dem Herstellungsprozeß stammen. Der Anteil dieser Phase ist sehr gering (Abb. 4.32a). Bei 500°C hat sich diese Phase zersetzt. Andere Phasen sind nicht nachweisbar. Ab ca. 800°C entsteht ZnMnO_3 (Abb. 4.32b), das nach dem Abkühlen wieder verschwunden ist. Ebenfalls entstanden ist eine sehr geringe Menge einer Bi_2O_3 -Hochtemperaturphase ($\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$). Nach dem Abkühlen ist $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nachweisbar. Dieses konnte vor dem Aufheizen nicht nachgewiesen werden, woraus geschlossen werden kann, daß es feinkristallin, bzw. in der nicht identifizierten Phase gebunden vorlag.

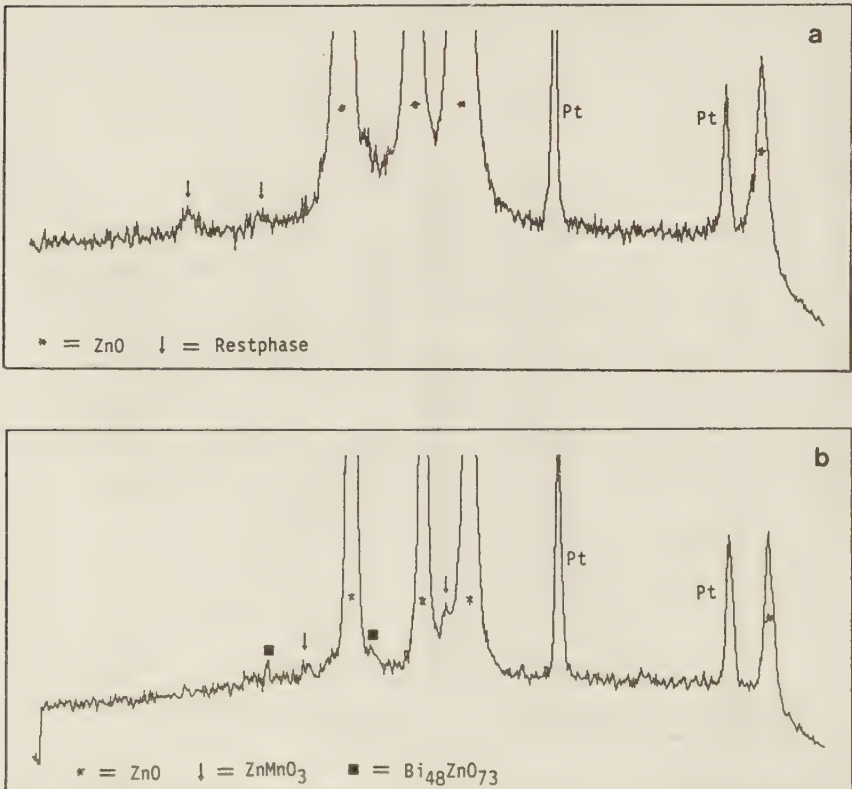


Abb. 4.32a,b Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen des A-ZnO+Co,Mn,Bi-Pulvers bei 50°C und 800°C

Bei der N-Probe (Abb. 4.33) ist bei 50°C $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ (Abb. 4.33a) nachweisbar. Dieses hat sich bei 500°C zu $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zerlegt, das in dieser Probe schon beim Aufheizen gefunden wird. Ab 750°C entsteht ZnMnO_3 (Abb. 4.33b), das bei Abkühlung ebenfalls wieder verschwindet. Daneben ist ab dieser Temperatur auch ein Bi_2O_3 nachweisbar. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist, wie in der A-Probe, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ die einzige nachweisbare Fremdphase in der ZnO -Matrix.

Diese Untersuchung zeigt, daß abhängig von den Ausgangsmaterialien unterschiedliche Phasen in den reaktionsgesprühten

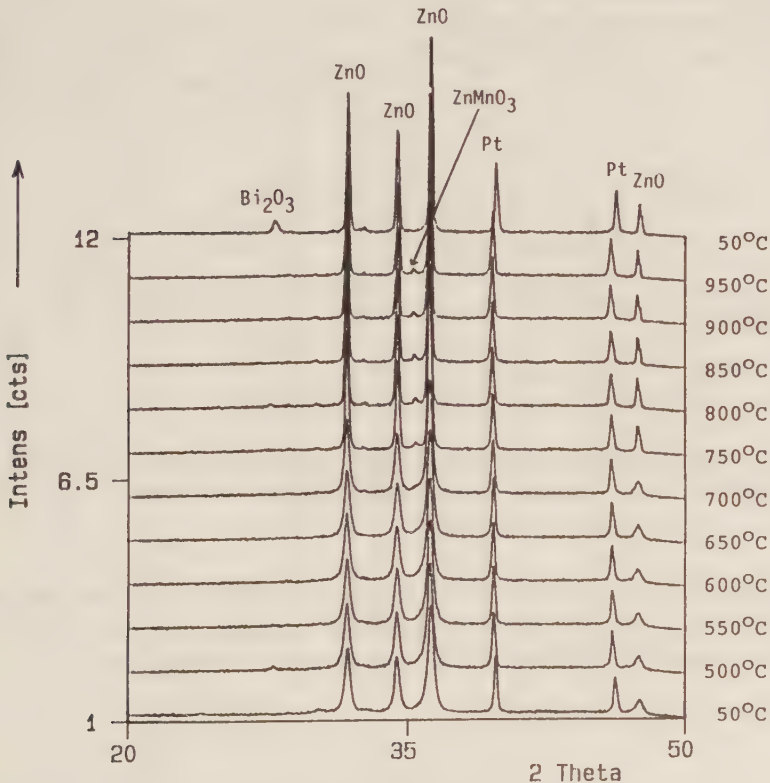


Abb. 4.33 Röntgendiffraktogramme des N-ZnO+Co,Mn,Bi-Pulvers bei verschiedenen Temperaturen

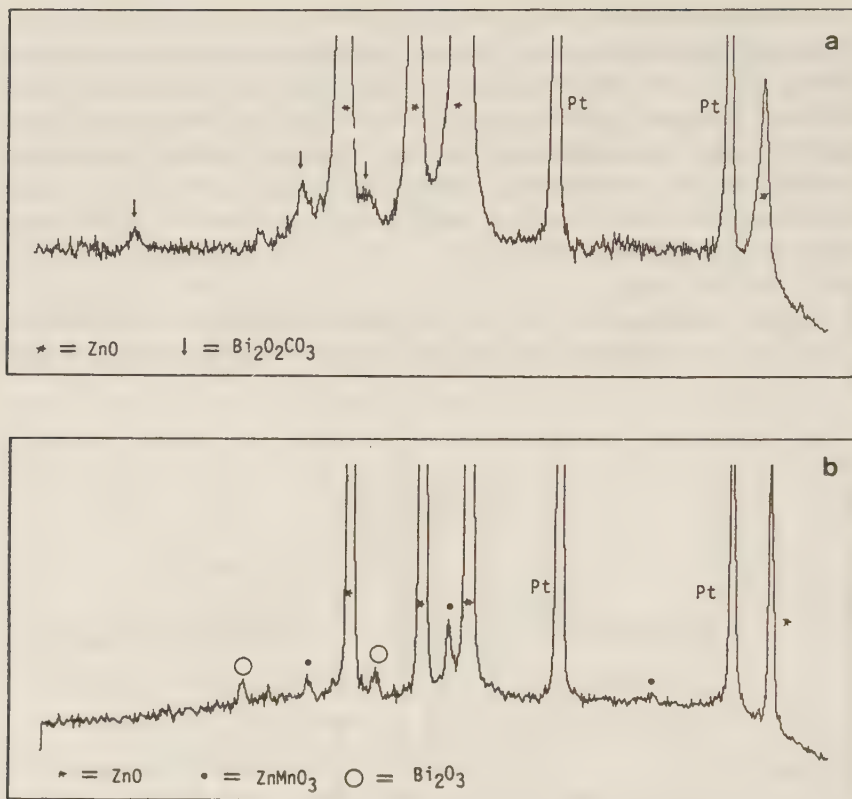


Abb. 4.33a,b Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen des N-ZnO+Co,Mn,Bi-Pulvers bei 50°C und 800°C

Pulvern vorliegen können. Durch Aufheizen auf hohe Temperaturen verschwinden in diesem Fall die Unterschiede und nach dem Abkühlen liegen in beiden Pulvern dieselben Phasen vor.

c) $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$

Bei den Proben, die vier Dotierungen enthalten, wurde die unterschiedliche Phasenausbildung in Abhängigkeit von der Temperatur bei den A- und N-Proben und bei der konventionell präparierten Probe untersucht. Die Proben wurden bei 400°C und zwischen 650 und 1000°C gemessen.

Die konventionell präparierte Probe (Abb. 4.34) zeigt neben dem Hauptbestandteil ZnO , auch $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und Sb_2O_3 . Das ebenfalls vorhandene Co_3O_4 und MnCO_3 ist nicht nachweisbar. Ab 650°C wird kein kristallines Bi_2O_3 mehr detektiert und über 750°C beginnt die Bildung des Pyrochlores $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, der über 900°C wieder verschwindet. Nach der Zurückbildung der Pyrochlorphase bildet sich der Spinell $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (JCPDS-Karte 15-0687). Bei 1000°C liegen ZnO und der Spinell vor.

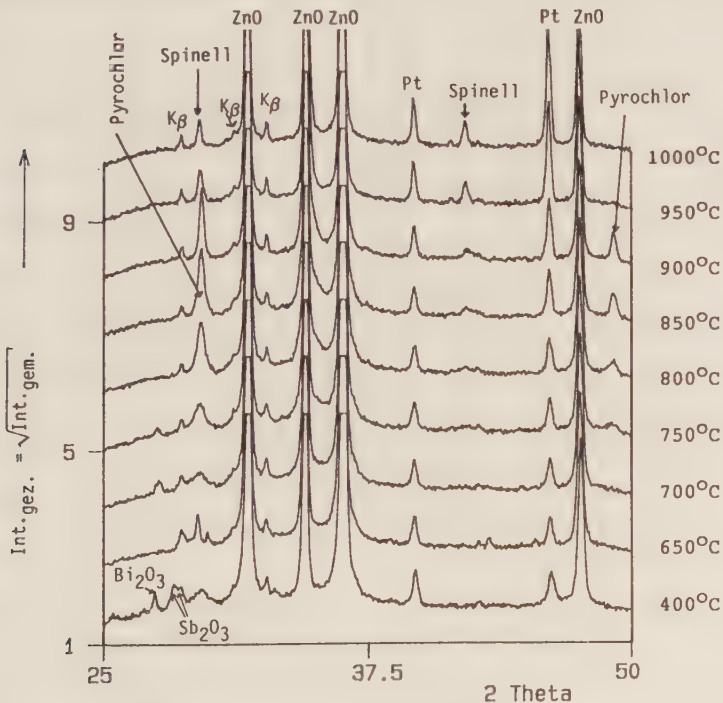


Abb. 4.34 Röntgendiffraktogramme des $\text{K-ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$ -Pulvers bei verschiedenen Temperaturen

Bei der A-Probe (Abb. 4.35) wurden bei niedrigen Temperaturen nur die verbreiterten Reflexe des mikrokristallinen ZnO gefunden. Die Dotierungen erscheinen nicht als eigene Phasen. Ab 800°C kann der Spinell und ab 850°C die Pyrochlorphase detektiert werden. Über 900°C geht der Anteil der Pyrochlorphase stark zurück, der Spinell bleibt erhalten.

Die N-Probe (Abb. 4.36) zeigt bei niedrigen Temperaturen nur die verbreiterten Reflexe des mikrokristallinen Zinkoxids. Auch bei dieser reaktionsgesprühten Probe werden keine Dotierungsphasen gefunden. Im Unterschied zur A-Probe wird hier keine Pyrochlorphase detektiert und die Spinellphase erscheint etwa bei 850°C, also erst bei 50° höheren Temperaturen. Gleichzeitig mit dem Spinell entsteht ein Antimonoxid. Dabei kann zwischen Sb_6O_{13} und Sb_2O_5 nicht unterschieden werden.

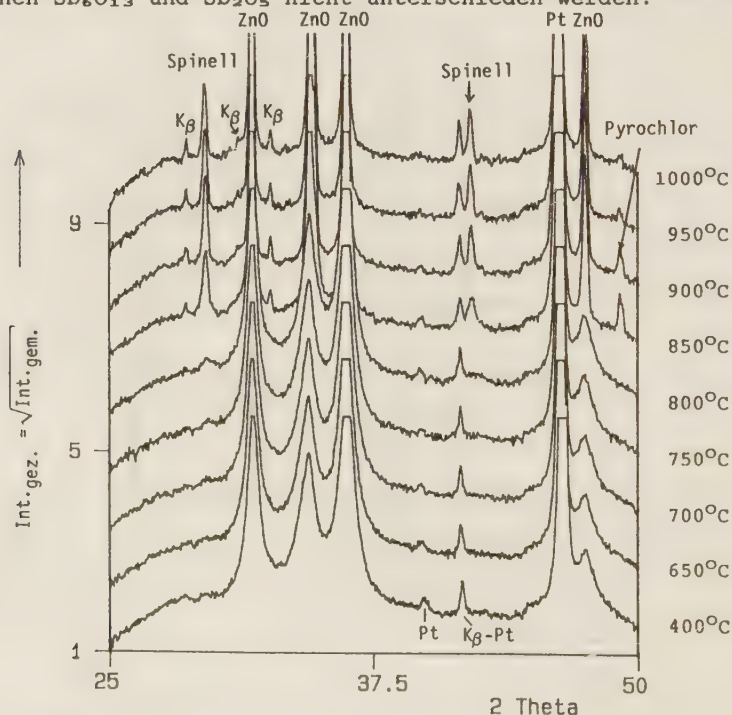


Abb. 4.35 Röntgendiffraktogramme des A-ZnO+Co,Mn,Bi,Sb-Pulvers bei verschiedenen Temperaturen

In den Diffraktogrammen der reaktionsgesprühten Proben tauchen während des Aufheizens Peaks auf, die nicht irgendwelchen Reaktionsprodukten entsprechen, sondern die mit K_{β} -Strahlung erzeugte Beugungspeaks des Zinkoxids darstellen. Diese Peaks erscheinen nach einem starken Kornwachstum des ZnO und können wegen der hohen Vergrößerung in γ -Richtung beobachtet werden. Bei der Messung des konventionell präparierten Pulvers, das bereits bei niedrigen Temperaturen große Kristalle besitzt, sind diese Peaks schon von Anfang an zu sehen.

Der unterschiedliche Phasenbestand der Pulver nach der Herstellung führt dazu, daß die verschiedenen Phasen bei anderen Temperaturen auftreten oder überhaupt nicht gebildet werden. Diese unterschiedliche Phasenausbildung läßt auch Unterschiede im Sinterverhalten und der Gefügeausbildung erwarten.

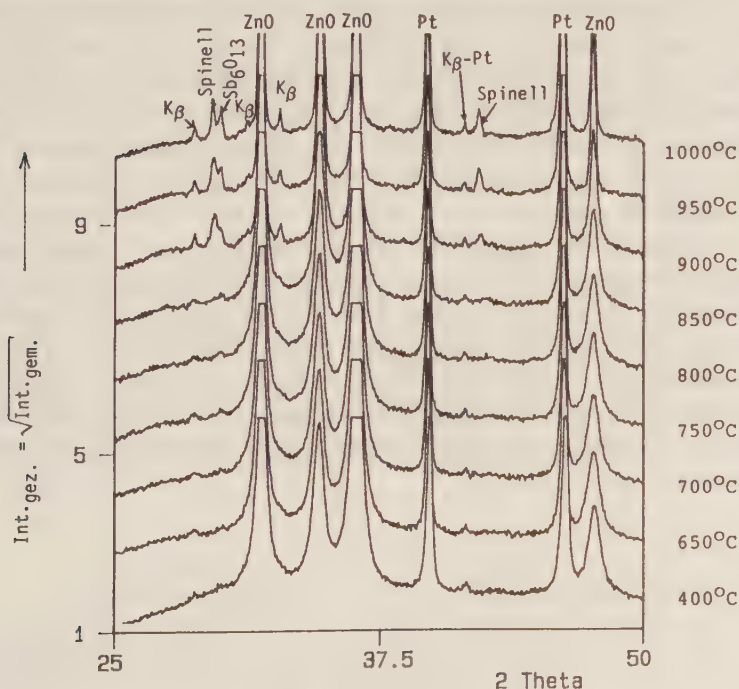


Abb. 4.36 Röntgendiffraktogramme des N-ZnO+Co,Mn,Bi,Sb-Pulvers bei verschiedenen Temperaturen

4.5. Reproduzierbarkeit von reaktionsgesprühten ZnO-Pulvern

An den 4 Modellsystemen - undotiertes ZnO und ZnO + 1 at% Bi₂O₃, reaktionsgesprüht aus Acetaten bzw. Nitraten - wurde die Reproduzierbarkeit der Pulverherstellung mittels Reaktionssprühen hinsichtlich folgender Eigenschaften /98/ untersucht:

- Morphologie
- spezifische Oberfläche
- Teilchengrößenverteilung
- unzersetzte Restphasen
- Phasenbestand
- Gefüge
- Schwindungsverhalten

Pro Modellsystem wurden jeweils fünf Pulverchargen hergestellt, jede Charge an einem anderen Tag. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.8 dargestellt. Für die Pulvermorphologie wird, soweit dies durch REM-Aufnahmen erkennbar ist, eine sehr gute Reproduzierbarkeit gefunden. Die relativen Standardabweichungen für die d₅₀-Werte, die spezifische Oberfläche und den Gewichtsverlust schwanken zwischen 8 und 23 %. Für diese untersuchten Größen wird unter den gegebenen Voraussetzungen von einer guten Reproduzierbarkeit gesprochen. Nur die relative Standardabweichung für die Ausbeute liegt mit 20 - 37 % etwas höher. Gefügeuntersuchungen und dilatometrische Messungen zeigen für die A- und N-Proben eine gute Reproduzierbarkeit. Auch hier liegen umfangreiche experimentelle Untersuchungen vor. Diese hier nicht dargestellten Details werden ausführlich in der Diplomarbeit von Männer /98/ besprochen.

Tab. 4.8 Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen (nach /98/)

ZnO ACETAT 1.ZYKLON

PROBE	AUSBEUTE %	GEW.VERL. %	H ₂ O-VERL. %	d 50 µm	d 50 ca. µm	OBERFLÄCHE qm/g	OBERFLÄCHE ca. qm/g
1A0804	17.22	5.10	1.11	12.00	18.00	36.38	1.32
1A0904	16.35	3.80	1.36	12.00	22.00	38.40	0.87
1A1004	20.73	4.20	0.60	12.00	23.00	32.05	1.10
1A1404	18.57	5.80	1.10	10.00	13.00	39.60	1.08
1A1504	27.45	5.60	1.80	8.00	18.00	37.65	1.14
X	20.26	4.90	1.20	10.80	18.80	36.80	1.10
S	4.45	0.90	0.44	1.80	3.90	2.90	0.16

X: MITTELWERT S: STANDARDABWEICHUNG ca.: calciniert

ZnO NITRAT 1.ZYKLON

PROBE	AUSBEUTE %	GEW.VERL. %	H ₂ O-VERL. %	d 50 µm	d 50 ca. µm	OBERFLÄCHE qm/g	OBERFLÄCHE ca. qm/g
1N2003	27.93	14.20	1.50	11.10	15.20	4.10	1.77
1N0104	42.12	9.40	1.50	12.50	14.00	4.46	2.14
1N0204	35.60	10.50	1.10	10.50	13.00	5.54	1.79
1N0304	32.90	13.80	2.00	13.00	14.00	3.50	1.34
1N0704	23.56	13.10	1.90	12.00	13.00	4.92	1.79
X	32.42	12.20	1.60	11.80	13.80	4.50	1.76
S	7.13	2.13	0.40	1.00	3.70	0.77	0.28

X: MITTELWERT S: STANDARDABWEICHUNG ca.: calciniert

Zn_{0,99}Bi_{0,01}O ACETAT 1.ZYKLON

PROBE	AUSBEUTE %	GEW.VERL. %	H ₂ O-VERL. %	d 50 µm	d 50 ca. µm	OBERFLÄCHE qm/g	OBERFLÄCHE ca. qm/g
1AB0907	18.80	17.20	3.60	11.50	13.00	15.64	0.50
1AB2307	12.05	18.70	2.70	11.50	16.50	17.40	0.22
1AB2407	10.23	19.20	1.30	11.50	20.00	8.96	0.84
1AB2907	9.67	18.30	3.70	10.50	16.50	16.03	0.56
1AB3007	10.11	15.40	3.50	10.50	16.50	13.84	0.83
X	12.17	17.80	2.96	11.10	16.50	14.37	0.59
S	3.80	1.50	1.00	0.50	2.50	3.28	0.26

X: MITTELWERT S: STANDARDABWEICHUNG ca.: calciniert

Zn_{0,99}Bi_{0,01}O NITRAT 1.ZYKLON

PROBE	AUSBEUTE %	GEW.VERL. %	H ₂ O-VERL. %	d 50 µm	d 50 ca. µm	OBERFLÄCHE qm/g	OBERFLÄCHE ca. qm/g
1NB0206	35.44	12.90	1.90	10.00	14.00	6.29	1.10
1NB0306	35.75	17.80	1.20	12.50	15.50	5.55	1.05
1NB0406	37.72	13.10	1.60	10.00	12.50	5.66	1.05
1NB0906	31.10	12.00	1.60	10.00	12.30	5.45	1.31
1NB1006	29.83	12.00	1.40	9.00	12.00	7.52	1.39
X	33.97	13.60	1.50	10.30	13.30	6.09	1.18
S	3.34	2.40	0.30	1.30	1.50	0.86	0.16

X: MITTELWERT S: STANDARDABWEICHUNG ca.: calciniert

4.6. Diskussion der Pulvereigenschaften

Acetat- bzw. Nitratverbindungen sind als Ausgangsmaterialien für das Reaktionssprühen prinzipiell geeignet, da sie eine niedrige Zersetzungstemperatur haben und sich rückstandsfrei in die Oxide zersetzen lassen. Alle Dotierungen, die in einer kommerziellen Varistorrezeptur vorhanden sind (Co, Mn, Bi, Sb, Cr, Ni, Si, Al, B, ...), sind sowohl im Acetat- wie auch im Nitratsystem löslich. Die Dotierungen Antimon und Wismut sind am schwierigsten in Lösung zu bringen, da sie einen niedrigen pH-Wert benötigen und die Antimonnitratverbindung ein niedriges Löslichkeitsprodukt besitzt. Ein Nachteil des Acetatsystems ist die Tendenz von Zinkacetat bzw. basischem Zinkacetat, unzersetzt zu sublimieren, was unter bestimmten Voraussetzungen zu einer unerwünschten Stöchiometrieänderung der Pulver führen kann. Durch das Reaktionssprüh-Verfahren werden keine zusätzlichen Verunreinigungen in die Pulver eingebracht. Dies ist von besonderer Wichtigkeit für die Herstellung elektronischer Keramik.

Durch die Auflösung aller Dotierungen in einer Lösung und der Zerstäubung in kleine Tröpfchen ist anzunehmen, daß die hergestellten Pulver homogen dotiert sind. Bedingt durch das Herstellungsverfahren entstehen Pulver mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einer kleinen Kristallitgröße, was eine erhöhte Sinteraktivität dieser Pulver erwarten läßt. Hier zeigen die aus Acetaten hergestellten Pulver die besseren Eigenschaften: sie haben die höhere spezifische Oberfläche und die kleinere Kristallitgröße.

Als Nachteil des Reaktionssprüh-Verfahrens ist zu nennen, daß die verwendeten Ausgangsmaterialien teurer sind als die Oxidrohstoffe. Außerdem ist bei der jetzigen Auslegung der Apparatur die Zersetzung der Ausgangsverbindungen in der Apparatur nicht vollständig, so daß als zusätzlicher Verfahrensschritt eine Calcination der reaktionsgesprühten Pulver notwendig wird. Die Pulvermorphologie und die Teilchengröße, die bei diesem Verfahren entstehen, sind wenig geeignet für eine direk-

te Weiterverarbeitung. Bei der erforderlichen Mahlung gehen die Hohlkugeln in Schalenbruchstücke über. Für ein gutes Sinterverhalten sind diese Bruchstücke, die aus sehr fest aneinander haftenden Kristalliten bestehen, jedoch nicht optimal.

Sowohl das Verfahren an und für sich als auch die verschiedenen Ausgangsmaterialien haben gegenüber der klassischen Methode Vor- und Nachteile. Aufgrund der Pulvereigenschaften allein kann jedoch zunächst keine Voraussage gemacht werden, ob sich der Aufwand, die Pulver nach dem Reaktionssprüh-Verfahren herzustellen, lohnt und welches Ausgangsmaterial dafür besser geeignet ist. Zur Entscheidung dieser Fragen müssen die Eigenschaften der gesinterten Keramik herangezogen werden.

5. CHARAKTERISIERUNG DER GESINTERTEN KERAMIK

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ausgangspulver ausführlich charakterisiert wurden, wird in diesem Kapitel der Einfluß der Pulvereigenschaften auf das Schwindungsverhalten, die Gefügeausbildung und die elektrischen Eigenschaften untersucht.

5.1. Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung

Das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung werden von den Pulvereigenschaften, den Verfahrensparametern und den Sinterbedingungen beeinflusst. Das Gefüge wiederum beeinflusst alle wichtigen Eigenschaften keramischer Werkstoffe, wie das mechanische, elektrische, magnetische und optische Verhalten. Da der Varistoreffekt als eine Eigenschaft der Korngrenzen bestimmt werden konnte, ist das Gefüge auch für die elektrischen Eigenschaften der Varistoren von entscheidender Bedeutung. An jeder ZnO-ZnO-Korngrenze findet ein Spannungsabfall von ca. 3,5 V statt. Der Strom sucht sich den einfachsten Weg durch den Varistor, d. h. den mit den wenigsten Korngrenzen. Bevorzugte Strompfade führen zu einer lokalen Überhitzung und damit zur Zerstörung des Varistors. Die gesamte an einem Varistor anliegende Spannung muß also möglichst gleichmäßig auf alle Korngrenzen aufgeteilt werden. Dazu ist ein Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung und einer gleichmäßigen Verteilung der varistorinaktiven Bereiche notwendig. Die Porosität sollte möglichst gering sein.

Das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung von reinem und dotiertem ZnO sind schon öfters untersucht worden /4, 6, 7, 8, 99-104/. Die Ergebnisse streuen, vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Rohstoffe und Verfahrensparameter. Die Untersuchungen zeigten, daß das Sintern von ZnO ein Festkörperprozeß ist; als Schwindungsmechanismus steht die Korngrenzendiffusion im Vordergrund /97/. Auch in Anwesenheit der Do-

tierungen Co, Mn oder Sb verläuft die Schwindung über Festkörperprozesse, wobei Co und Mn bei diesen kleinen Dotierungsmengen im ZnO-Gitter löslich sind und folglich bei hohen Temperaturen ein einphasiges Gefüge entsteht. Die Verdichtung ist gegenüber undotiertem ZnO verlangsamt, da der Korngrenzendiffusionskoeffizient erniedrigt ist /97/. Die Dotierung Antimon ist im ZnO-Gitter unlöslich /97/. Bei Temperaturen über 600°C verteilt sich Antimonoxid über die ZnO-Körner /104/ und behindert somit die Korngrenzendiffusion. Im nennenswerten Umfang setzt die Verdichtung der Proben erst ein, nachdem sich Antimon in Form der Spinellverbindung in den Kornzwickeln gesammelt hat. Die Spinellkörner behindern das Wandern der Korngrenzen und kontrollieren so das Kornwachstum. Im Fall der Dotierung mit Wismut tritt ein anderer Mechanismus auf, weil ZnO mit Bi_2O_3 ab 750°C eine Schmelze bildet /96/. Da ZnO und auch die anderen Dotierungen zum Teil in der Schmelze löslich sind, erfolgt eine beschleunigte Verdichtung durch einen Lösungs- und Wiederauscheidungsprozeß. Das Auftreten der flüssigen Phase führt zu anomalem Kornwachstum /105/. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wismut und Antimon ist eine Reaktion zwischen den Dotierungen möglich. Bi_2O_3 und Sb_2O_3 bilden mit ZnO ab 750°C die Pyrochlorphase (Kap. 4.4.2), d. h. es kann ab 750°C keine Schmelze auftreten. Erst nach der Zersetzung des Pyrochlors in Spinell und flüssiges Bi_2O_3 über 900°C findet ein Flüssigphasensintern statt. Bei diesen Proben wird trotz der flüssigen Phase im Normalfall kein anomales Kornwachstum gefunden. Der Grund liegt vermutlich darin, daß beim Auftreten der flüssigen Phase gleichzeitig der Spinell gebildet wird, der das Kornwachstum kontrolliert. Es könnten aber auch Benetzungsprobleme mit dazu beitragen.

Die Schwindung der Probenkörper wurde dilatometrisch (vgl. Kap. 3.3.3) gemessen und anschließend ausgewertet. In den Diagrammen ist die Temperaturabhängigkeit der Schwindung dargestellt. Wenn es für die Auswertung erforderlich war, wurde zusätzlich auch die nach der Zeit differenzierte Schwindung, also die Schwindungsrate, wiedergegeben. Die Enddichten der Proben wurden über Probengeometrie und Wägung bestimmt und nicht aus

der Schwindung errechnet, da eine Anisotropie der Schwindung bezüglich der Dicken- und Durchmesserriichtung festgestellt wurde. Über 1200°C setzt bereits eine merkliche Verdampfung von ZnO ein, so daß dadurch zusätzliche Effekte auftreten können. Die Untersuchungen wurden nur bis maximal 1400°C durchgeführt, da die Proben sonst mit der Platinfolie reagieren können.

Die für die Gefügeanalyse verwendeten Proben wurden mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt und zwei Stunden bei der angegebenen Sintertemperatur gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit 10 K/min. Die mittlere Korngröße wurde über die Schnittlängenmethode (Gl. 3.6) berechnet und das Gefüge qualitativ beschrieben. Die Dichteangabe ist der Mittelwert aus drei Proben. Die Angaben in % beziehen sich immer auf 5,6 g/cm³, der Dichte von undotiertem ZnO. Aufgrund der kleinen Dotierungsmengen wurde auch bei dotierten Proben mit 5,6 g/cm³ $\pm$ 100 % gerechnet.

Nachfolgend werden zuerst die undotierten, reaktionsgesprühten ZnO-Proben und konventionelles ZnO hinsichtlich Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung verglichen. Bei den dotierten Proben werden ebenso die reaktionsgesprühten mit den konventionell präparierten Zusammensetzungen verglichen, wobei auch der Einfluß der Dotierungen berücksichtigt wird. Die Dotierungen lassen sich danach unterteilen, ob beim Sintern eine flüssige Phase beteiligt ist oder nicht. Am Ende des Kapitels sind in Tab. 5.1 die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

5.1.1. Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung von undotiertem ZnO

In Abb. 5.1 sind die Schwindungskurven des reaktionsgesprühten, undotierten Zinkoxids und des Zinkoxids der Fa. Lohss dargestellt. Bei dem ZnO der Fa. Lohss (Kurve K) setzt der Schwindungsprozeß schon bei etwa 540°C ein; er erreicht bei ca. 700°C seine maximale Geschwindigkeit. Bei Temperaturen über 900°C erfolgt nur noch eine geringe Schwindung. Bei 1000°C wird die theoretische Dichte erreicht. Wegen dieser hohen Sinterak-

tivität des Zinkoxids der Fa. Lohss wurde für alle Proben, die nach dem Mixed-Oxide-Verfahren hergestellt wurden, dieser Rohstoff verwendet.

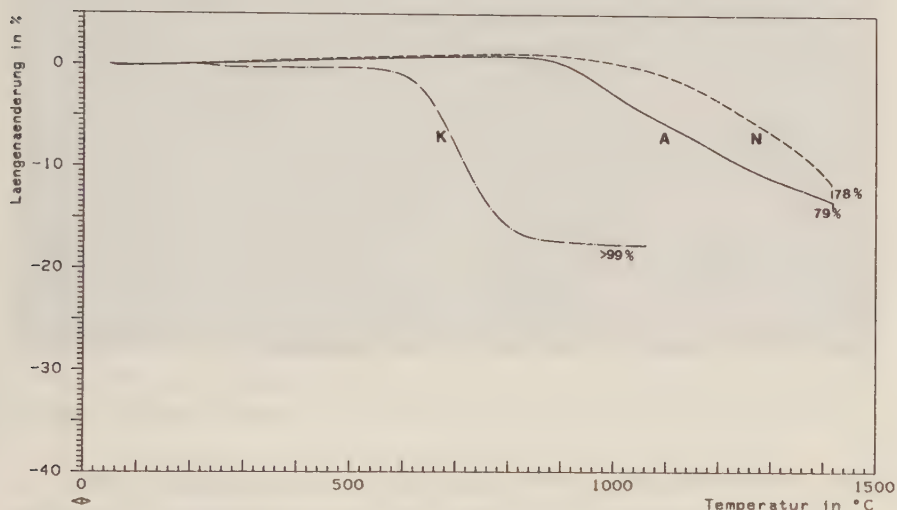


Abb. 5.1 Schwindungskurven von undotiertem, reaktionsgesprühtem ZnO und undotiertem ZnO der Fa. Lohss (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

Bei ZnO aus Zinkacetat bzw. -nitrat (Kurve A und N) setzt die Schwindung erst ab 800 bzw. 850°C ein. Die Verdichtung erfolgt relativ langsam und erstreckt sich über ein großes Temperaturintervall. Die Dichte erreicht bei 1400°C nur etwa 80 % des theoretischen Wertes. Da die reaktionsgesprühten Zinkoxide eine ungefähr zehnmal größere mittlere Teilchengröße und nur eine halb so große spezifische Oberfläche im Vergleich zu dem ZnO der Fa. Lohss zeigen und außerdem die einzelnen Teilchen aus starken Agglomeraten bestehen, ist es unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften nicht überraschend, daß die reaktionsgesprühten, undotierten Pulver später zu sintern beginnen als das konventionelle ZnO.

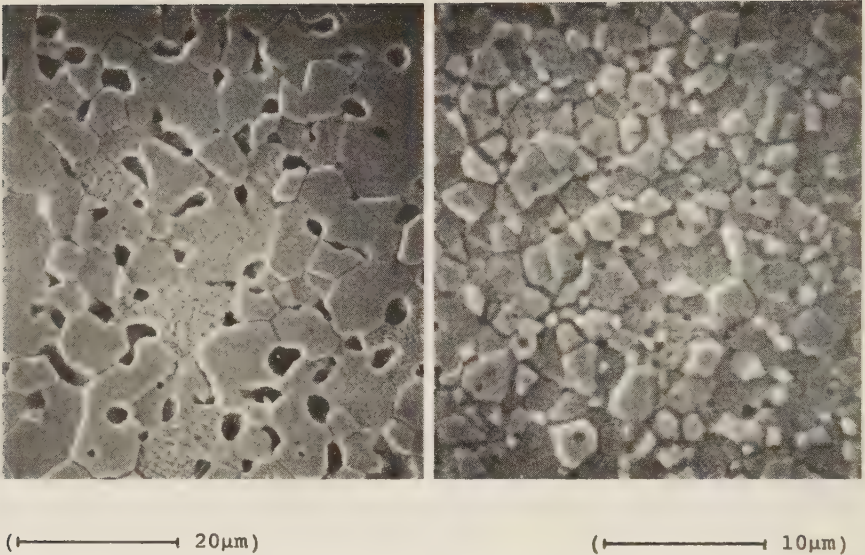


Abb. 5.2 Gefügebilder von undotierter ZnO-Keramik (links: A-Probe, die bei 1350°C zwei Stunden gesintert wurde; rechts: ZnO (Lohss), bei 850°C gesintert; schwarze Bereiche = Poren)

Abb. 5.2 zeigt charakteristische Gefüge undotierter ZnO-Proben. Sie bestehen aus regelmäßigen ZnO-Körnern. Beim Ätzen der Proben werden nicht nur die Korngrenzen, sondern auch die Kornschnittflächen angegriffen. Aus dem Ätzmuster auf der Schnittfläche läßt sich in bestimmten Fällen sogar die kristallografische Orientierung des Kornes erkennen. Die Spitzen der Ätzpyramiden zeigen in Richtung der c-Achse (vgl. Kap. 3.6).

Das linke Bild zeigt das Gefüge einer A-Probe. Die mittlere Korngröße beträgt nach einer Sinterung bei 1350°C etwa 7 μm . Es sind trotz der hohen Sintertemperatur noch viele große Poren vorhanden, die hauptsächlich an den Korngrenzen und -zwickeln sitzen. Das Aussehen des Gefüges ähnelt sich bei den A- und N-Proben sehr stark, deshalb ist nur das Gefüge der A-Probe abgebildet.

Die konventionelle Probe (rechts) ist bei einer Sintertemperatur von 850°C schon fast dicht. Die mittlere Korngröße beträgt 2,5 µm. Im Vergleich zu den ZnO-Körnern sind die Poren sehr viel kleiner und außer an den Korngrenzen auch im Korninnern anzutreffen. Dies spricht dafür, daß die Korngrenzen sehr schnell gewandert sind und dabei die Poren eingeschlossen haben.

In Abb. 5.3 sind die Dichte und die mittlere Korngröße der reaktionsgesprühten, undotierten A- und N-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur aufgetragen. Trotz der höheren Sintertemperatur als bei der konventionellen Probe wird nur eine Sinterdichte von 4,2 bzw. 3,8 g/cm³ erreicht, die mittlere Korngröße liegt nach einer Sinterung bei 1200°C um 2 µm und steigt auf 7 bzw. 4,5 µm nach einer Sinterung bei 1350°C. Wie schon bei der Untersuchung des Sinterverhalten gesehen, ist bei diesen Proben keine vollständige Verdichtung zu erreichen.

Abb. 5.4 zeigt für ZnO der Fa. Lohss die Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur. Nach einer Sinterung bei 700°C wird bereits eine Dichte von 4,7 g/cm³ (85 %) erreicht, die nach einer Sinterung bei 850°C auf 5,5 g/cm³ (98 %) steigt. In diesem Temperaturbereich nimmt die Korngröße von 0,5 auf 2,5 µm zu.

Bei den undotierten Proben zeigt das konventionelle ZnO die besseren Schwindungs- und Gefügeeigenschaften.

Bei der weiteren Diskussion ist zu beachten, daß dieses reaktionsgesprühte, reine ZnO nicht die Hauptkomponente für die dotierten Systeme ist. Die reaktionsgesprühten Pulver sind keine Mischung einzelner Ausgangsmaterialien, sondern jedes einzelne Pulver wird direkt aus der Lösung vollständig dotiert hergestellt. Durch den Dotierungseinfluß oder die veränderte Lösungszusammensetzung können jedesmal Pulver mit veränderten Eigenschaften entstehen.

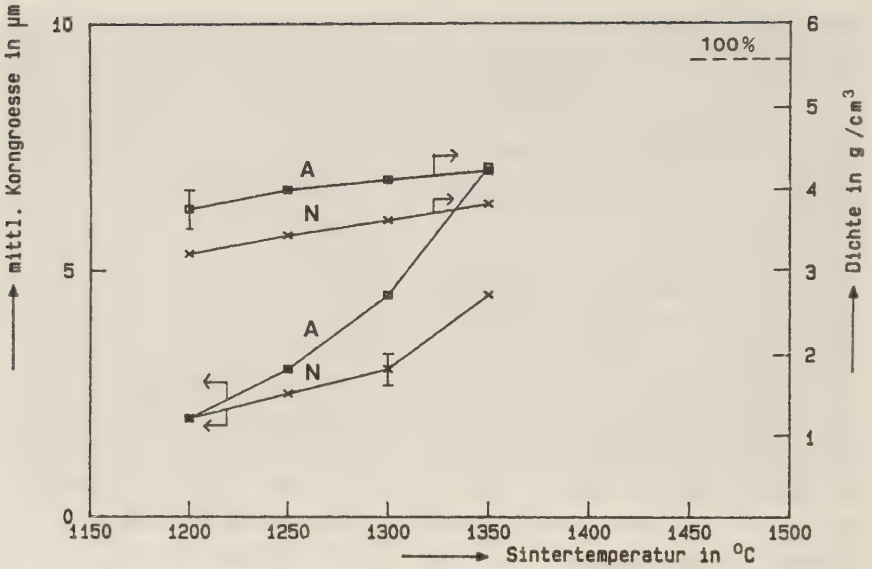


Abb. 5.3 Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur für A-ZnO und N-ZnO

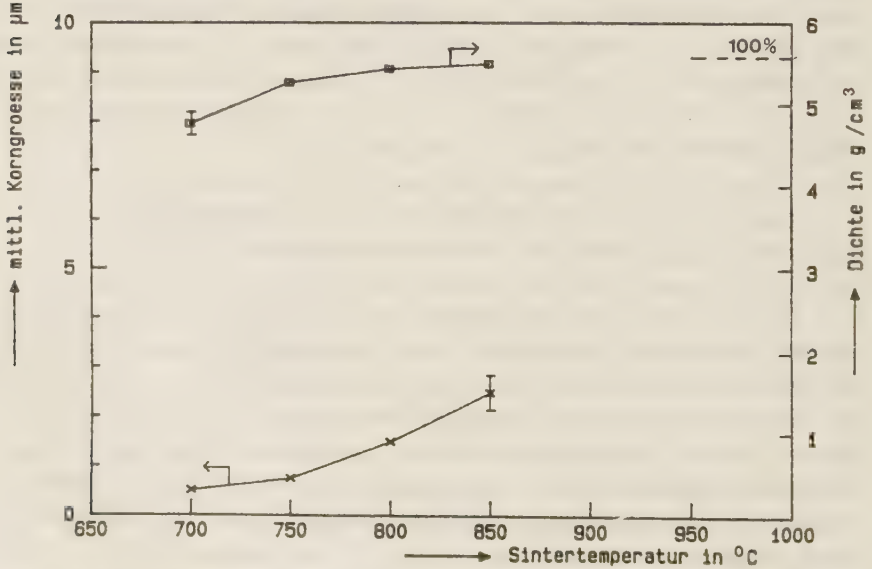


Abb. 5.4 Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur bei ZnO der Fa. Lohss

5.1.2. Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung bei dotierten Proben ohne Flüssigphase

Es werden Proben mit gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung verglichen, die durch Reaktionssprühen oder konventionell präpariert worden waren. Durch das Reaktionssprühen erhält man mikrokristalline Pulver, in denen die Dotierungen homogen verteilt sind. Die Herstellung aus der Lösung bewirkt zusätzlich, daß andere Phasen als bei den konventionell präparierten Pulvergemischen vorliegen (vgl. Kap. 4.4). Wie sich diese Gegebenheiten auf das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung auswirken, soll nachfolgend bei den einzelnen Systemen untersucht werden.

a) Mangan als Dotierungskomponente (1 at%)

Bei der konventionell präparierten Probe mit Mangandotierung (Abb. 5.5, Kurve K) setzt die Schwindung bei 630°C ein. Die Schwindungskurve verläuft flacher und das Temperaturintervall, in dem die Verdichtung erfolgt, ist deutlich breiter als bei undotiertem ZnO. Bei 1250°C ist die Verdichtung fast vollständig abgeschlossen.

Die Schwindung verläuft nach einem Korngrenzendiffusionsmechanismus. Baumgartner /97/ fand bei der Untersuchung von mangandotierten Proben, daß sich die Aktivierungsenergie der Schwindung im Vergleich zu einer undotierten Probe nicht ändert, der Korngrenzendiffusionskoeffizient aber erniedrigt wird. Dies würde die geringere Schwindungsrate der mangandotierten Proben erklären.

Die reaktionsgesprühten Proben (Abb. 5.5, Kurve A und N) schwinden ab 680 bzw. 900°C. Das Schwindungsmaximum liegt bei 1290 bzw. 1240°C, bei 1400°C haben die Dichten 74 bzw. 70 % des theoretischen Wertes erreicht. Der Einsatzzpunkt der Schwindung ist für die reaktionsgesprühte Acetatprobe (Kurve A) identisch mit der konventionell präparierten Probe (Kurve K), während allerdings die weitere Verdichtung bei der reaktionsgesprühten Probe wesentlich langsamer verläuft. Die Schwindung setzt bei

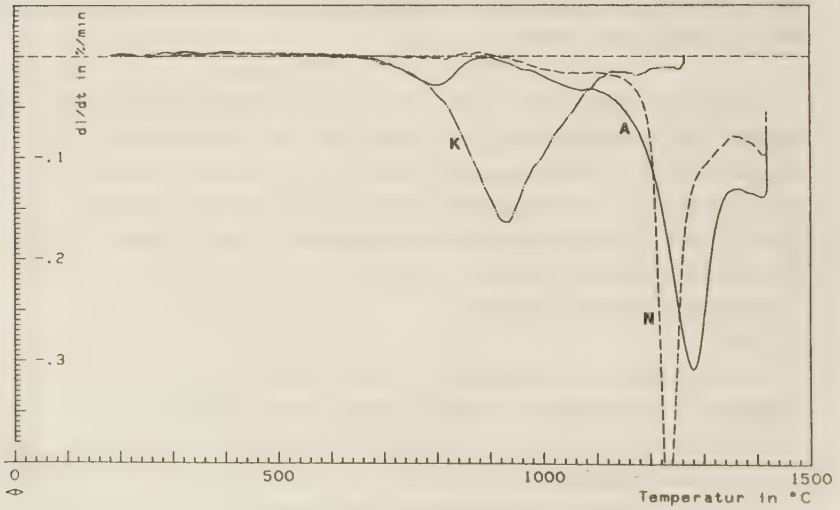
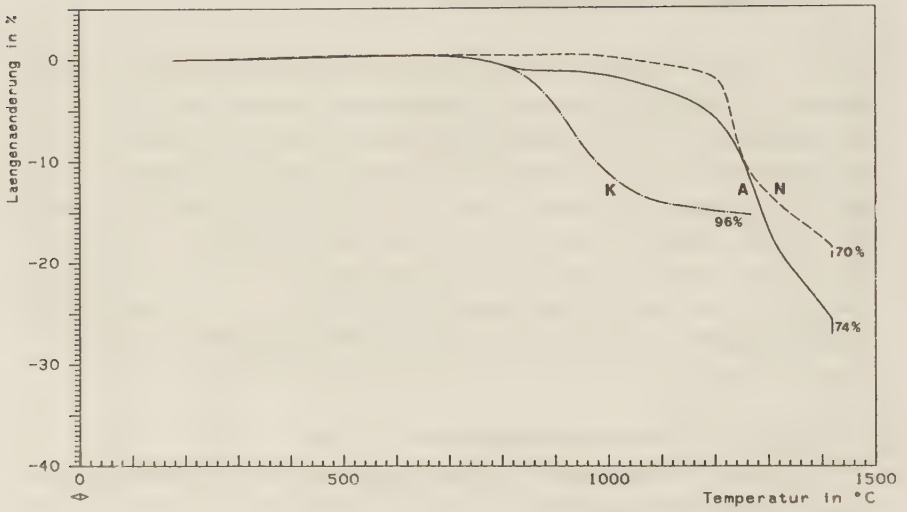
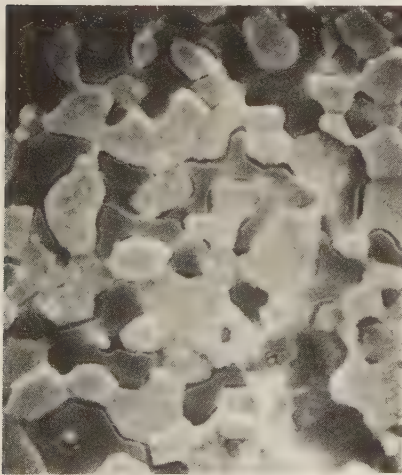


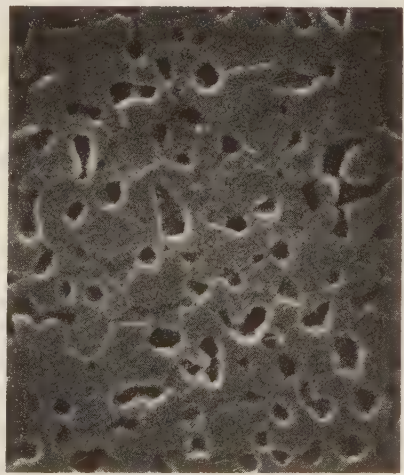
Abb. 5.5 Schwindungsverhalten von mit Mangan dotierten Proben
(A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

der N-Probe (Kurve N) erst spät ein und zeigt dann eine hohe Schwindungsrate. Das spätere Einsetzen der Schwindung bei den reaktionsgesprühten Proben wurde bereits bei den undotierten Proben festgestellt.

Abb. 5.6 zeigt die Gefügeanschliffe der aus Acetaten und konventionell hergestellten Proben, die bei 1300°C zwei Stunden gesintert wurden. Bei einer Temperatur von 1250°C sind etwa 5 at% Mangan im ZnO-Gitter löslich /95/, bei nur 1 at% Dotierung wird deshalb ein einphasiges Gefüge erwartet. Die A-Probe (links) zeigt neben den ZnO-Körnern noch sehr viele, große Poren an den Korngrenzen. In den Poren ist Kunststoff (von der Einbettmasse herrührend) erkennbar. Der mittlere Korndurchmesser liegt bei etwa 3 μm . Vom optischen Eindruck her könnte man meinen, daß das Gesamtgefüge außerordentlich porös ist. Tatsächlich entspricht die Probe einer Dichte von 70 %. Die konventionell präparierte Probe (rechts) ist bei derselben Tempe-



(————— 5 μm)



(————— 30 μm)

Abb. 5.6 Gefügebilder der mit Mangan dotierten ZnO-Keramik, die bei 1300°C zwei Stunden gesintert wurde (links: A-Probe; rechts: konv. präpariert; grau: Einbettmasse)

ratur dichter und hat eine mittlere Korngröße von $5,5\text{ }\mu\text{m}$. Auffallend sind hier die vielen Poren, die wieder bevorzugt in den Kornzwickeln sitzen.

Abb. 5.7 gibt einen Überblick über die mittlere Korngröße und die Dichte bei Sintertemperaturen von $1200 - 1500^\circ\text{C}$. Ab 1400°C erreicht die konventionell präparierte Probe ihre Enddichte, die bei etwa 93 % liegt. Die Dichte der reaktionsgesprützten Proben ist deutlich niedriger, wobei die der N-Proben am niedrigsten ist. Die Korngrößen verhalten sich analog.

Auch bei den mangandotierten Proben ist das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung der konventionell präparierten Proben besser dazu geeignet, bei niedrigen Temperaturen eine dichte Keramik zu erzeugen.

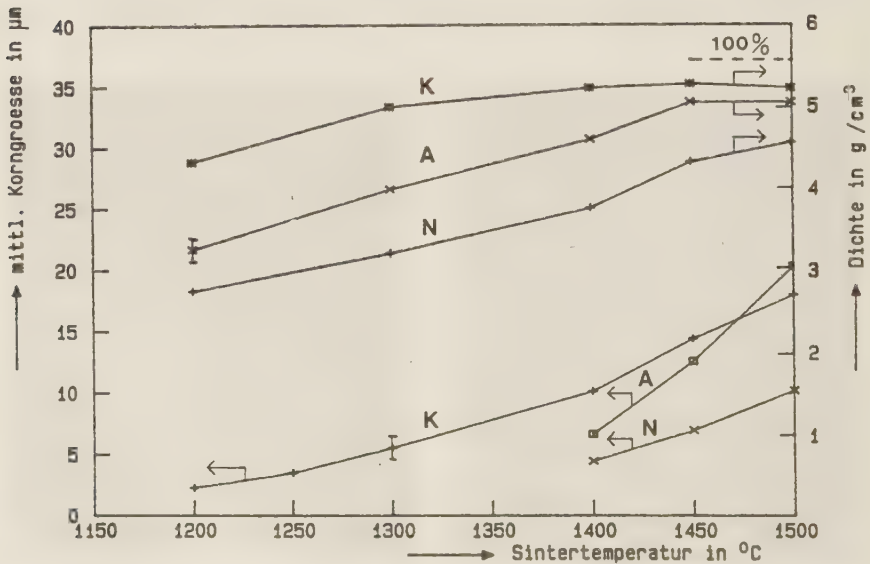


Abb. 5.7 Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur für mit Mangan dotierte Proben (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

b) Kobalt als Dotierungskomponente (1 at%)

Die entsprechenden Proben mit Mangan- oder Kobaltdotierung verhalten sich sehr ähnlich. Deshalb wurden als Beispiel nur die Schwindungskurven von mangandotierten Proben in Abb. 5.5 gezeigt. Die konventionell präparierte Probe mit Kobaltdotierung beginnt bei 740°C zu schwinden, also etwas später als die mangandotierte Probe. Die Schwindungskurven verlaufen sehr ähnlich und die Schwindung kommt bei 1400°C mit einer Dichte von 98 % zum Stillstand.

Bei den reaktionsgesprühten Proben setzt in Gegenwart von Kobalt die Schwindung bei 740°C bzw. 1000°C ein, also etwas später als bei der entsprechenden Probe mit Mangandotierung. Die Schwindungsrate erreicht bei 1350°C bzw. 1250°C ein Maximum. Mit einer Dichte von 90 bzw. 70 % ist bei beiden reaktionsgesprühten Proben die Schwindung bis 1450°C noch nicht abgeschlossen. Der Schwindungsverlauf der aus Acetaten hergestellten Probe gleicht dem der konventionell präparierten, während die aus Nitraten hergestellte Probe einen verzögerten Verdichtungsbeginn, aber dann eine deutlich höhere Schwindungsrate aufweist.

Asokan et al. /103/ berichteten, daß eine Kobaltdotierung über 0,5 at% zu einer unvollständigen Verdichtung führt und das Kornwachstum behindert ist. Beim Sintern reichern sich Dotierungen oft an den Korngrenzen an und beeinflussen so durch die Veränderung der energetischen Verhältnisse der Kornoberflächen die Triebkraft der Schwindung. Außerdem kann sich der Materietransportmechanismus ändern, weil sich die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Ionen oder die Aktivierungsenergie geändert haben. Da die mit Kobalt oder Mangan dotierten Proben ein ähnliches Schwindungsverhalten aufweisen, ist anzunehmen, daß auch der Sintermechanismus ähnlich ist, d. h., daß auch in diesem Fall der Korngrenzendiffusionskoeffizient durch die Dotierung erniedrigt wird.

Abb. 5.8 zeigt das Gefüge der kobaltdotierten Proben, die aus Acetaten bzw. konventionell präpariert und bei 1350°C zwei

Stunden gesintert wurden. Da die N- Proben den A-Proben ähneln, ist wieder nur das Gefüge der A-Probe abgebildet. Das Gefüge der kobaltdotierten Proben ist einphasig, da bei diesen Temperaturen 1 at% Kobalt in ZnO löslich ist /94/. Die reaktionsgesprühte Probe zeigt ein Gefüge mit vielen Poren, deren Größe vergleichbar mit der Korngröße ist. In den Poren ist wieder Kunststoff von der Einbettmasse erkennbar. Die mittlere Korngröße liegt bei etwa 3,5 μm . Für Kobalt- und Mangandotierung sind die Korngrößen sehr ähnlich. In diesem Fall wird das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung weniger durch die Art der Dotierung, als vielmehr durch die Eigenschaften des Pulvers beeinflusst.

Beim Vergleich der konventionell präparierten Probe mit der reaktionsgesprühten Probe in Abb. 5.8 ist zu beachten, daß der Vergrößerungsmaßstab sehr unterschiedlich ist. Die konventionell präparierte Probe zeigt gut ausgebildete ZnO-Körner mit wenig Poren, die hauptsächlich an den Korngrenzen sitzen. Der mittlere Korndurchmesser beträgt hier schon 34 μm , und ist damit deutlich größer als bei der mangandotierten Probe (7,5 μm).

Die Kurven in Abb. 5.9 veranschaulichen den Sachverhalt: Die reaktionsgesprühten Proben haben eine deutlich geringere Dichte, die Verdichtung ist auch bei einer Sintertemperatur von 1400°C noch nicht abgeschlossen. Die mittlere Korngröße ist trotz der hohen Sintertemperatur noch sehr klein. Da die Pulver der A- und N-Proben in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, ist der Unterschied in der Dichte bei den A- und N-Proben dadurch nicht erklärbar. Die konventionell präparierte Probe hat ihre Enddichte schon vor 1100°C erreicht. Bei einer Sintertemperatur von 1250 bis 1300°C setzt dann ein sehr starkes Kornwachstum ein.

Bei den mit Kobalt dotierten Proben sind ebenso wie bei den mit Mangan dotierten Proben die konventionell präparierten Pulver besser geeignet, bei niedrigen Temperaturen eine dichte Keramik zu erzeugen.

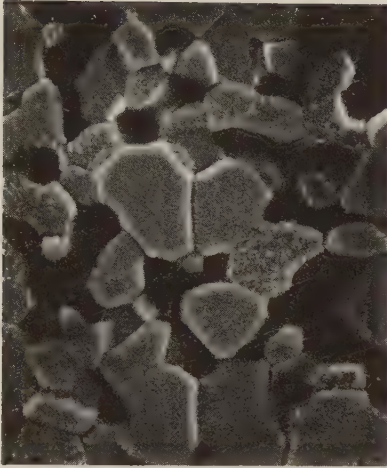
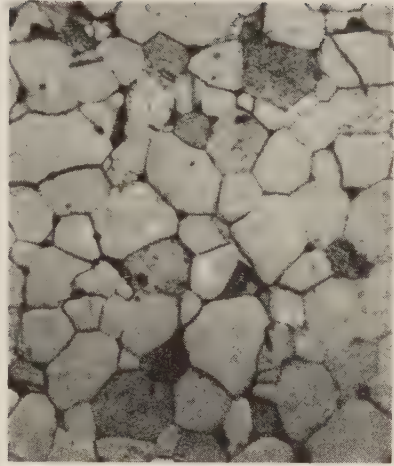
(————— 10 μm)(————— 50 μm)

Abb. 5.8 Gefügebilder der Co-dotierten ZnO-Keramik; bei 1350°C 2 h gesintert (links: A-Probe; rechts: konv. präp.)

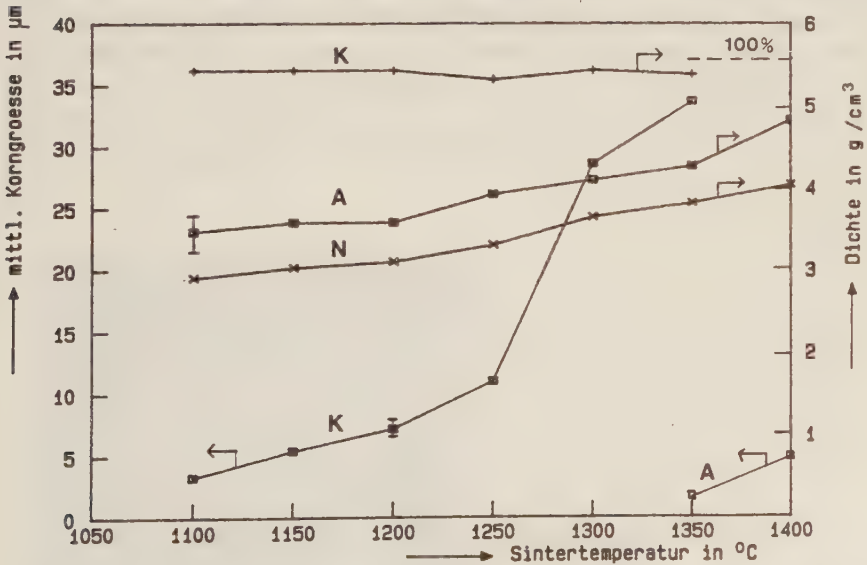


Abb. 5.9 Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur für mit Kobalt dotierte Proben (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

c) Antimon als Dotierungskomponente (1,7 at%)

Bei allen antimondotierten Proben (Abb. 5.10) setzt die Schwindung erst um 1000°C ein und ist bis 1350°C noch nicht abgeschlossen. Die Schwindungsraten bei den reaktionsgesprühten Proben (Kurve A und N) erreichen bei 1290°C ein Maximum. Die konventionell präparierte Probe (Kurve K) zeigt dagegen Maxima bei 1170°C und 1310°C. Das Schwindungsverhalten dieser Probe wird von der Dotierungskomponente Antimon bestimmt, das als starker Verdichtungs- und Kornwachstumshemmer /7, 104, 106/ bekannt ist. Bei ihren Untersuchungen zeigten Trontelj und Kravsec /104/ mit Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie, daß ab 600°C das Antimonoxid gleichmäßig über die ZnO-Körner verteilt ist und dabei als $\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ vorliegt. Dadurch ist die Korngrenzendiffusion stark behindert und der Schwindungsbeginn zu höheren Temperaturen verschoben. Ab 1000°C sammelt sich Antimonoxid als Zinkantimonspinell ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) in den Kornzwickeln. Die Korngrenzendiffusion ist nun nicht mehr behindert und die Verdichtung der Proben setzt ein. Durch die Verteilung von Sb_2O_3 über die ZnO-Körner entsteht bei der konventionell präparierten Probe ab 600°C ein ähnlicher Zustand

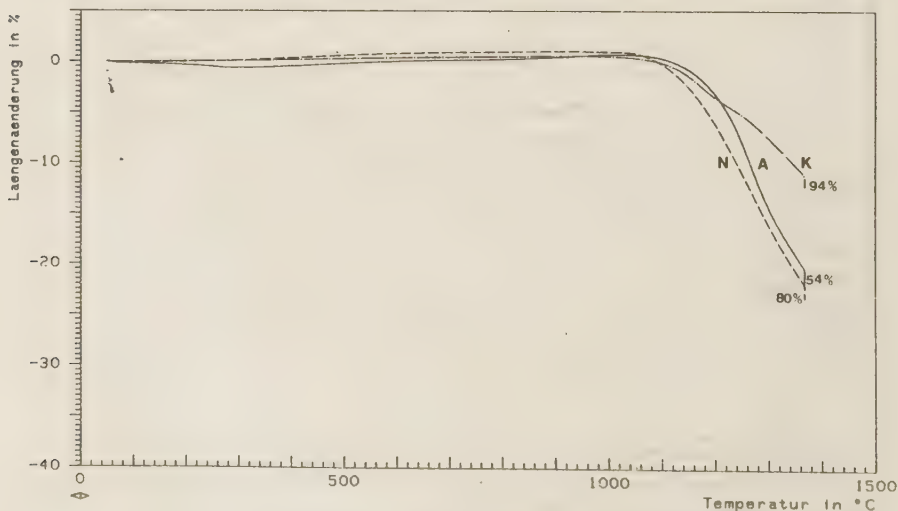


Abb. 5.10 Schwindungskurven von mit Antimon dotierten Proben (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

wie er bei den reaktionsgesprühten Proben von Anfang an durch die homogene Dotierungsverteilung gegeben ist. Deshalb bestehen bei Antimondotierung geringere Unterschiede zwischen reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben.

Im angeätzten Gefügebild (Abb. 5.11) sind die Spinellkristalle durch geringe Ätztiefe hervorgehoben. Sie sind relativ groß und sitzen bevorzugt in den Zwickeln. Zu beachten ist, daß sie relativ häufig eingeschlossene Poren enthalten. Alle ZnO-Körner sind stärker angeätzt und zeigen Ätzstufen, die einen Kristallbaufehler vermuten lassen. Häufig treten in den ZnO-Körnern helle Linien auf, die als Zwillings Ebenen gedeutet werden. In mehreren solcher Zwillinge sind die beiden Teile ungleich angeätzt. TEM-Untersuchungen /97/ zeigten, daß kein kristallografischer Unterschied zwischen den durch die Grenzfläche getrennten Bereichen der Körner besteht. Aus den verschiedenen Ätzangriffen wird gefolgert, daß sich die Bereiche im Vorzeichen der polaren c-Achse unterscheiden. Die Grenzfläche kann man am besten als Inversions-Domänengrenze bezeichnen. Auch in den ZnO-Körnern sind vereinzelt Poren in den Zwickeln zu beobachten. In diesen Fällen ist nicht sicher zu entscheiden, ob es sich in manchen Fällen nicht um Ausbrüche handelt, die beim Polieren der Probe entstanden sein können.



Abb. 5.11

Gefügebild einer mit Antimon dotierten, konv.präp. Probe, die bei 1400°C 2 Stunden gesintert wurde

(————— 10 µm)

Abb. 5.12 zeigt die Abhängigkeit der Dichte von der Sinter-temperatur. Die Auswertung der mittleren Korngröße nach der in Kap. 3.6 beschriebenen Methode erscheint wegen der unregelmäßigen Kornform als nicht sinnvoll. Die Werte für die mittlere Korngröße wurden hier einfach nur abgeschätzt. Die konventionell präparierte Probe zeigt eine deutlich höhere Sinterdichte als die reaktionsgesprühten Proben. Die Korngrößen sind für die drei Probentypen in etwa gleich. Der mittlere Durchmesser beträgt bei einer Sintertemperatur von 1200°C etwa 1 - 2 μm und bei 1400°C 5 - 6 μm . Die Antimonverbindung bildet über 1000°C den Spinell, der in den Kornzwickeln sitzt. Diese "Einschlüsse" behindern das Wandern der Korngrenzen /65/ und schränken somit das Kornwachstum ein.

Im Fall der Antimondotierung zeigen die konventionell präparierten Proben die höhere Dichte, die Korngröße ist in etwa gleich.

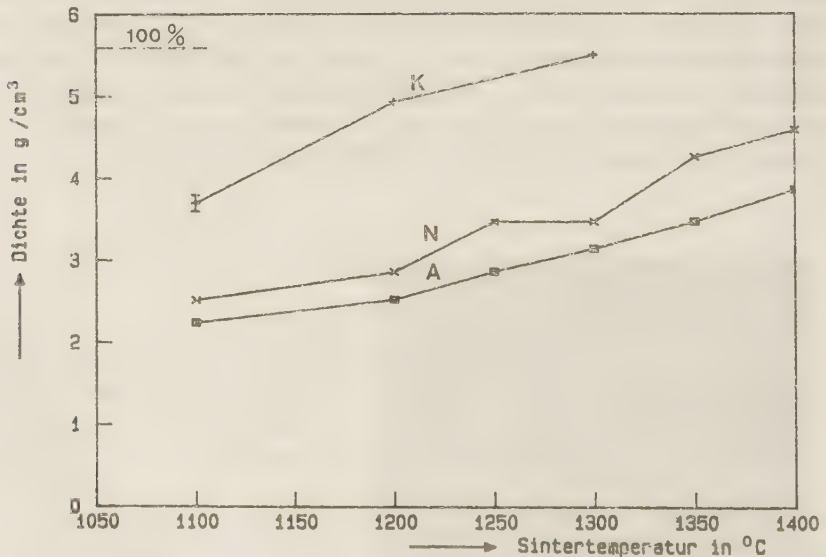


Abb. 5.12 Abhängigkeit der Dichte von der Sintertemperatur bei den mit Antimon dotierten Proben (A: aus Acetaten N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

d) Kobalt, Mangan und Antimon als Dotierungskomponenten

Bei mehrfach dotierten Proben beeinflussen sich die einzelnen Dotierungen in ihrer Wirkung gegenseitig. Da aber die Wirkung der Antimondotierung so dominierend ist, gleichen sich die Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Sb}$ und $\text{ZnO}+\text{Sb}$ stark im Schwindungsverhalten und in der Gefügeentwicklung. Abb. 5.13 zeigt die Schwindungskurven, das Gefügebild ähnelt dem in Abb. 5.11.

Die Schwindung der mit Co, Mn und Sb dotierten Proben setzt etwas früher ein als bei Proben, die nur Antimon enthalten. Dies ist auf die Co- und Mn-Dotierung zurückzuführen, die bei alleiniger Anwesenheit im Vergleich zu zusätzlich mit Antimon dotierten Proben zu einem früheren Verdichtungsbeginn führt. Insgesamt verläuft die Schwindung bei den drei Probentypen ähnlich. Bis 1400°C ist bei allen Proben die Verdichtung noch nicht beendet, wobei auch hier bei den reaktionsgesprächten Proben die erreichte Dichte geringer ist, obwohl die Schwindungsraten der reaktionsgesprächten Proben am höchsten sind. Die Dichte der 4-Stoffzusammensetzung ist fast dieselbe wie bei den Proben des 2-Stoffsystems.

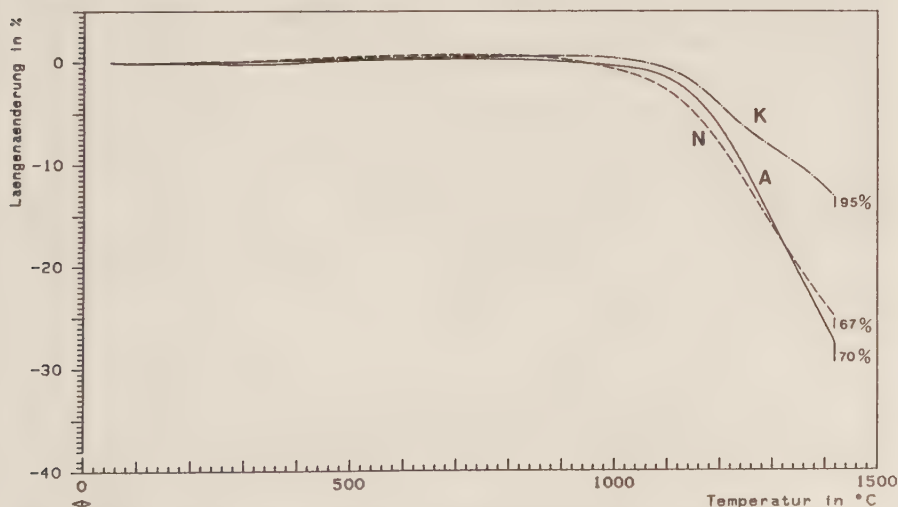


Abb. 5.13 Schwindungskurven von mit Co, Mn, Sb dotierten Proben
(A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

5.1.3. Schwindungsverhalten und Gefügeentwicklung bei dotierten Proben mit Flüssigphase

a) Wismut als Dotierungskomponente (1,5 at%)

In Gegenwart von Wismutoxid setzt die Schwindung der konventionell präparierten Probe (Abb. 5.14, Kurve K) bei etwa 570°C ein, also nur wenig später als bei undotiertem ZnO (Abb. 5.1, Kurve K). Mit einer Dichte von 97 % ist sie bei 950°C beendet. Im Gegensatz zur undotierten Probe zeigt sie zwei deutliche Schwindungsmaxima bei 660°C und 720°C. Das 1. Maximum wird der Schwindung durch Festkörpersintern von ZnO zugeordnet, das 2. wird durch die erhöhte Verdichtung durch die Flüssigphasenbildung von Bi_2O_3 mit ZnO verursacht. DTA-Untersuchungen an dieser Probe zeigen bei 730°C einen endothermen Peak, der bei der Abkühlung reversibel ist. Bi_2O_3 bildet mit ZnO etwa bei dieser Temperatur eine eutektische Schmelze der Zusammensetzung $\text{ZnO} \cdot 13 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ /14, 96, 97/, die die ZnO-Körner gut benetzen soll /107/.

Bei den reaktionsgesprühten Proben (Abb. 5.14, Kurve A und N) setzt die Schwindung erst bei 680°C bzw. 630°C ein. Sie verläuft sehr rasch in mehreren Stufen und ist bis 1000°C beendet, wobei 97 bzw. 93 % der theoretischen Dichte erreicht werden. Die Schwindungsraten zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei 745°C, das durch Flüssigphasensintern verursacht wird. Wie bereits beim undotierten ZnO festgestellt wurde, beginnen die reaktionsgesprühten Proben erst relativ spät zu verdichten; ihnen fehlt somit das 1. Maximum bei 660°C, das bei der konventionell präparierten Probe der Schwindung von ZnO durch Festkörpersintern zugeordnet wurde.

Der Schwindungsprozeß, der dem Flüssigphasensintern zugeordnet wird, setzt zuerst bei der konventionell präparierten Probe ein, dann bei der N-Probe und zuletzt bei der A-Probe. Diese Reihenfolge läßt sich folgendermaßen erklären: Bi_2O_3 ist in den reaktionsgesprühten Proben homogen verteilt. Nimmt man für eine überschlägige Betrachtung an, daß würfelförmige Teilchen mit einer Kantenlänge von 0,05 μm bzw. 0,3 μm vorliegen

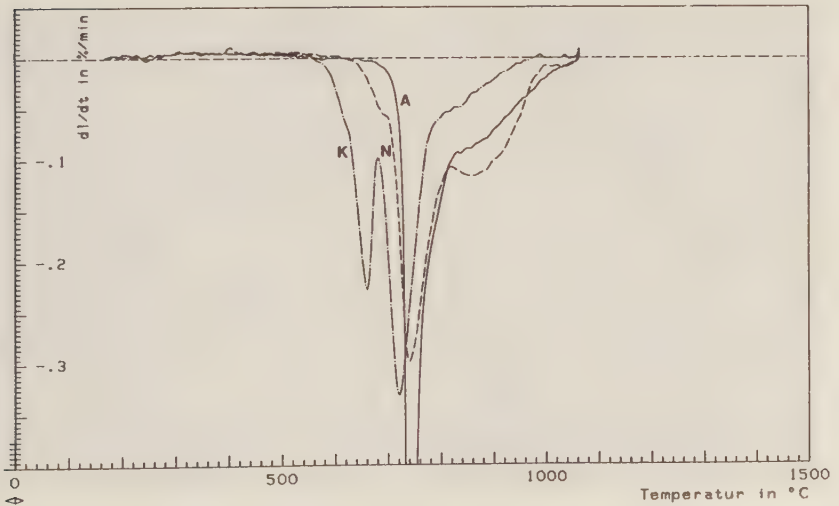
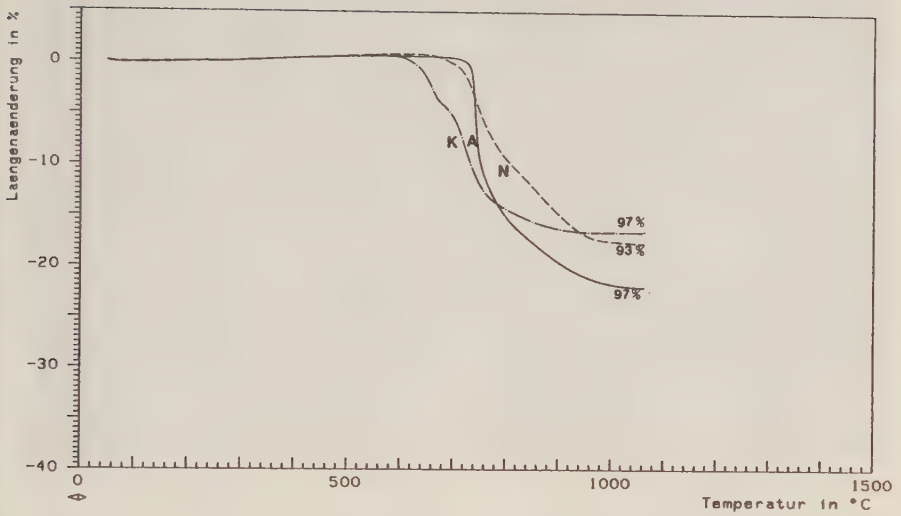


Abb. 5.14 Schwindungsverhalten von mit Wismut dotierten Proben
(A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

(Teilchengröße der A- bzw. N-Probe nach einer Sinterung bei 700°C und 2 h Haltezeit) und daß diese vollständig mit der eutektischen Schmelze bedeckt sind, so errechnet sich eine Schichtdicke von ca. 4,5 bzw. 27 Å zwischen den Würfeln. Bei einer Schicht von nur 4,5 Å Dicke, kann eigentlich nicht von einer Flüssigphase gesprochen werden. Erst durch weiteres Kristallwachstum an wenigen, bevorzugten Kristallflächen, die dadurch verschwinden, reicht die Bi_2O_3 -Menge aus, um auf den restlichen Flächen eine ausreichend dicke flüssige Phase zu bilden. Diese ermöglicht dann eine beschleunigte Verdichtung über die auftretenden Kapillarkräfte und einen erhöhten Stofftransport über die Schmelze /70/.

Bei der konventionell präparierten Probe dagegen liegt eine inhomogenere Verteilung des Wismutoxids vor. Das bedeutet, daß sich schmelzphasenreiche und -arme Bereiche in der Probe bilden. In den schmelzphasenreichen Bereichen ist genügend Schmelze von Anfang an vorhanden, so daß hier die beschleunigte Verdichtung sofort einsetzen kann.

REM-Aufnahmen von den Bruchflächen der Proben, die bei 700°C und 750°C je zwei Stunden gesintert wurden, zeigen die Abbildungen 5.15, 5.16 und 5.17. Die größte Veränderung bei einer Sintertemperaturerhöhung um 50° zeigt die A-Probe. Nach einer Sinterung bei 700°C (Abb. 5.15a) besteht die Probe aus winzigen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 0,05 µm, die bei 750°C (Abb. 5.15b) schon auf einen mittleren Durchmesser von 1 µm gewachsen sind. Die aus Nitraten (Abb. 5.16a) und die konventionell präparierten Proben (Abb. 5.17a) haben nach einer Sinterung bei 700°C etwa die gleiche Teilchengröße von etwa 0,3 µm. Nach einer Sinterung bei 750°C sind aber die Körner der konventionell präparierten Probe (Abb. 5.17b) deutlich größer. Die konventionell präparierten Proben zeigen auch die größten Dichten (Abb. 5.18).

Bei Sintertemperaturen ab 850°C zeigen die Gefügeanschliffe aller Proben anomales Kornwachstum, wobei dieser Effekt bei den konventionell präparierten Proben schon 50° früher auftritt.

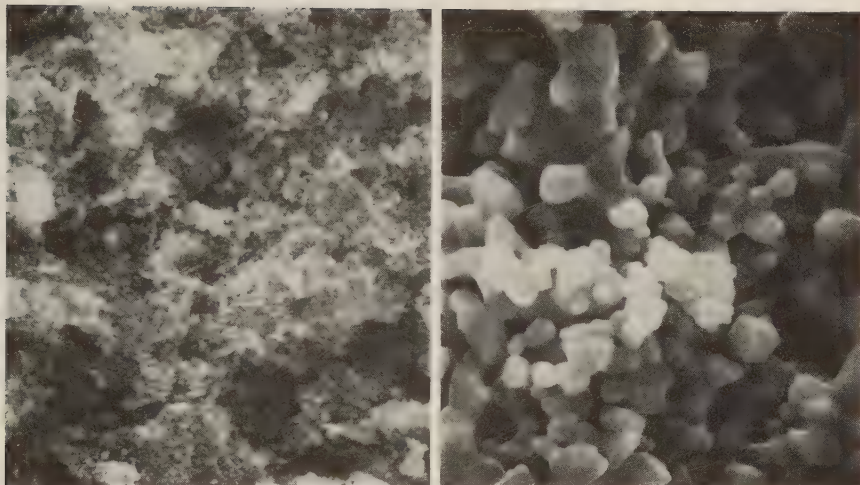


Abb. 5.15a,b REM-Aufnahmen von den Bruchflächen der mit Wismut dotierten Proben, die aus Acetaten hergestellt wurden (a: 700°C Sintertemperatur; b: 750°C)

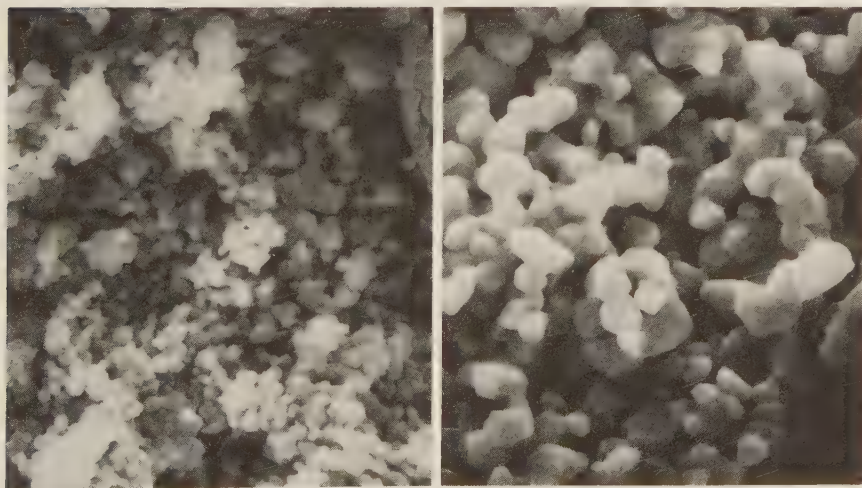


Abb. 5.16a,b REM-Aufnahmen von den Bruchflächen der mit Wismut dotierten Proben, die aus Nitraten hergestellt wurden (a: 700°C; b: 750°C $\longleftrightarrow$ 3 μ m)

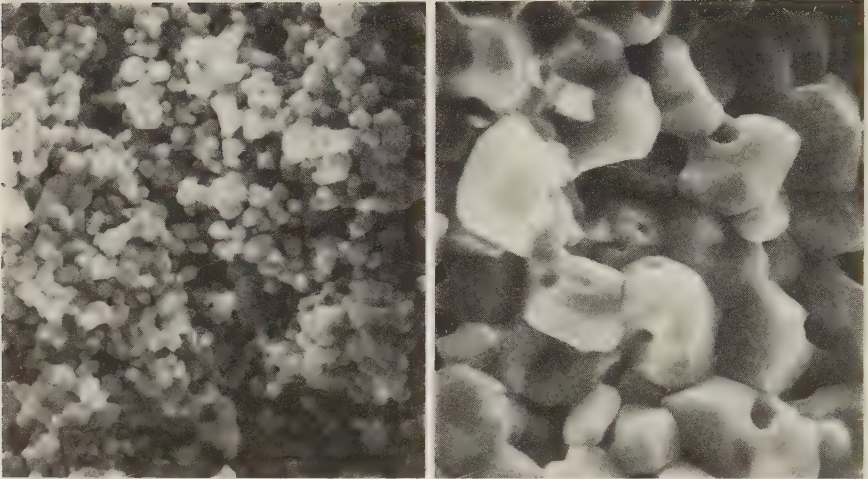


Abb. 5.17a,b REM-Aufnahmen von den Bruchflächen der mit Wismut dotierten, konventionell präparierten Proben
(a: 700°C; b: 750°C $\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$ 3 μm)

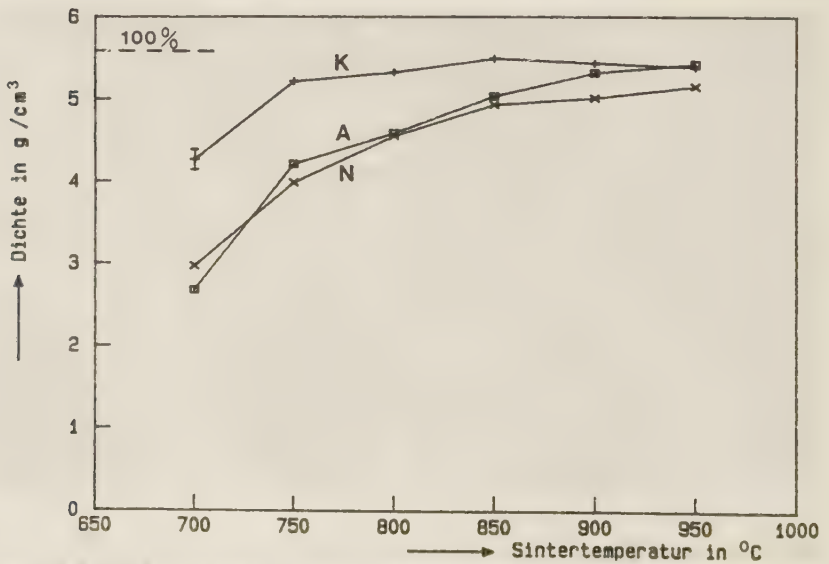


Abb. 5.18 Abhängigkeit der Dichte von der Sintertemperatur bei den mit Wismut dotierten Proben

Anomales Kornwachstum ist charakterisiert durch das bevorzugte Wachstum einiger, weniger Körner auf Kosten der kleineren Nachbarn /65/. Ein typisches Gefügebild für dieses Phänomen zeigt in Abb. 5.22 die mit 2 at% Bi dotierte Probe. Während des Wachstums dieser Riesenkörner hat die Probe eine "gemischte Korngröße". Deshalb hat hier die Bestimmung einer mittleren Korngröße wenig Aussagekraft. Die großen Körner wachsen linear mit der Zeit bis sie mit anderen großen Körnern zusammenstoßen. Burke /65/ nennt verschiedene Phänomene, die mit anomalem Kornwachstum assoziiert werden (vgl. Kap. 2.3.1). Im System $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ könnte das Schmelzen des Wismutoxids bei etwa 750°C der Auslöser für das anomale Kornwachstum sein.

Beim Sintern unter Beteiligung einer Flüssigphase ist das Schwindungsverhalten der reaktionsgesprühten Proben ähnlich gut wie das der konventionell präparierten Proben. Ob sich durch die homogene Dotierungsverteilung bei den reaktionsgesprühten Proben Vorteile in bezug auf die Gefügebildung ergeben, müssen die elektrischen Messungen zeigen.

b) Kobalt, Mangan und Wismut als Dotierungskomponenten

Bei diesem 4-Stoffsystem wurde der Einfluß des Wismutgehaltes (Menge der Flüssigphase) auf das Schwindungsverhalten von aus Nitraten hergestellten Proben (Abb. 5.19) mit konventionell präparierten Proben (Abb. 5.20) verglichen. Der Wismutgehalt wurde zwischen 0,5 und 2 at% variiert.

Bei geringem Wismutgehalt setzt die Schwindung bei den konventionell präparierten Proben früher ein als bei den reaktionsgesprühten Proben, während dies bei hohem Wismutgehalt genau umgekehrt ist. Mit steigendem Wismutgehalt verschiebt sich bei beiden Probentypen der Schwindungsbeginn zu niedrigeren Temperaturen. Bei einem Wismutgehalt von 1,6 oder 2,0 at% bei den reaktionsgesprühten Proben, bzw. 2,0 at% bei der konventionell präparierten Probe erhält man ein Doppelmaximum für die Schwindungsrate, während bei einem niedrigeren Wismutgehalt nur ein Maximum auftritt. Die Schwindungsraten der N-Proben sind höher

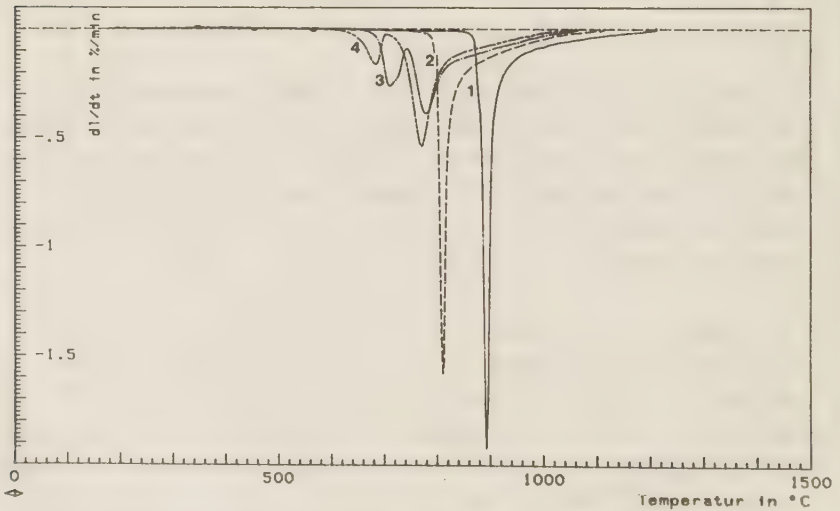
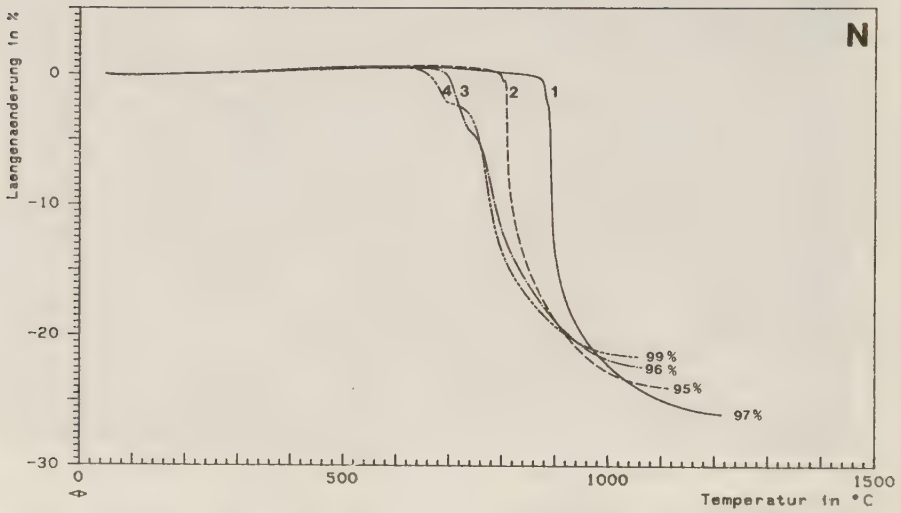


Abb. 5.19 Schwindungsverhalten von mit Co, Mn und Bi dotierten N-Proben mit unterschiedlichem Bi-Gehalt (1: 0,5 at%; 2: 1 at%; 3: 1,6 at%; 4: 2 at%)

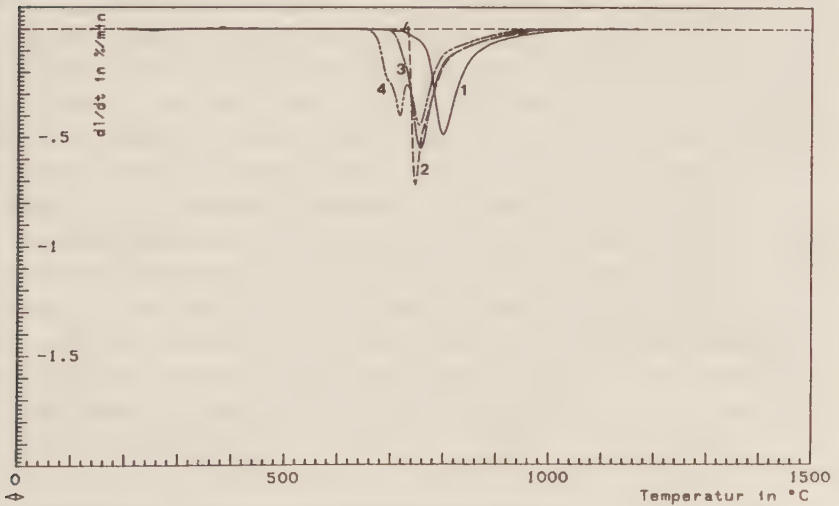
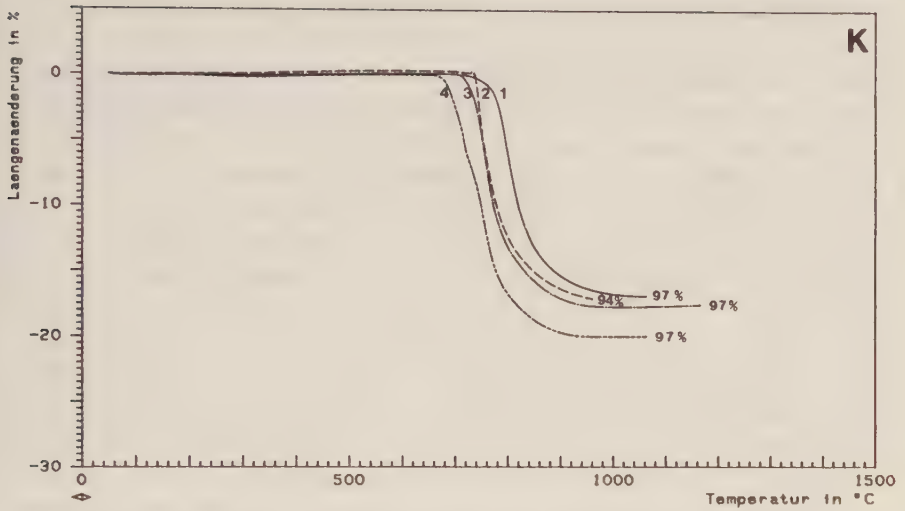


Abb. 5.20 Schwindungsverhalten von mit Co, Mn und Bi dotierten, konv. präparierten Proben mit unterschiedlichem Bi-Gehalt (1: 0,5 at%; 2: 1 at%; 3: 1,6 at%; 4: 2 at%)

als bei den konventionell präparierten Proben, besonders bei den Proben mit nur einem Schwindungsmaximum.

Tab. 5.1 Schichtdicke der eutektischen Schmelze in Abhängigkeit von der Würfelgröße und dem Bi-Gehalt in den Proben

Kantenlänge des Würfels	Bi-Gehalt in den Proben			
	0,5 at%	1,0 at%	1,6 at%	2,0 at%
0,05 μm	1,5 Å	3,0 Å	4,8 Å	6,0 Å
0,1 μm	3,0 Å	6,0 Å	9,6 Å	12,0 Å
0,5 μm	15,0 Å	30,0 Å	48,0 Å	60,0 Å
1,0 μm	30,0 Å	60,0 Å	96,0 Å	120,0 Å
5,0 μm	150,0 Å	300,0 Å	480,0 Å	600,0 Å

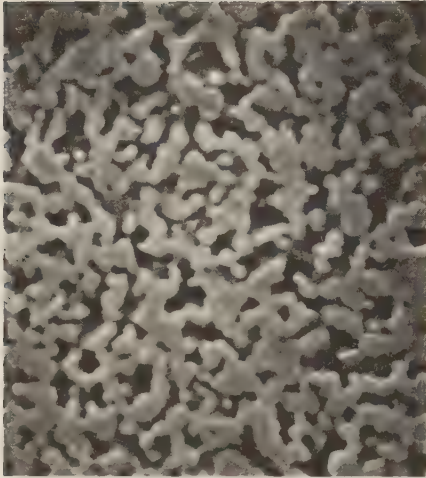
Geht man davon aus, daß die eutektische Schmelze auf den Teilchen spreitet (Benetzungswinkel gegen 0°), so kann man unter der vereinfachten Annahme von würfeligen Teilchen, die Dicke der gespreiteten Schmelzschicht abschätzen. In Tab. 5.1 sind die so errechneten Schichtdicken der eutektischen Schmelze in Abhängigkeit von den Teilchengrößen und dem Dotierungsgehalt aufgeführt. Dabei zeigt sich, daß bei kleinen Teilchengrößen und kleinen Bi-Gehalten die Dicke der Schmelze nicht ausreichen dürfte, um von Anfang an eine beschleunigte Verdichtung über die Flüssigphase zu bewirken. Vielmehr werden hier, analog den nur mit Bi-dotierten Proben, nur an den energiereichsten Kristallflächen Wachstumsprozesse ablaufen. Dadurch verschwinden diese Flächen, die spezifische Oberfläche nimmt ab und die Schmelze reicht nun für die gesamte Oberfläche aus. Dann kann eine beschleunigte Verdichtung über die Flüssigphase einsetzen. In dieser Modellbetrachtung ist die Annahme ungesichert, daß die eutektische Schmelze die Teilchen sehr gut benetzt. Die Folgerungen für das Wachstum bleiben aber ähnlich, wenn nicht alle, sondern nur bestimmte kristallografische Flächen sehr gut benetzbar sind, so daß der Mittelwert für den Benetzungswinkel deutlich größer als 0° sein kann.

Für die konventionell präparierte Probe gilt analog der nur mit Bi-dotierten Probe, daß durch die inhomogene Verteilung der Wismutoxid-dotierung sich anfangs schmelzphasenreiche und -arme Bereiche ausbilden. In den schmelzphasenreichen Bereichen kann die Verdichtung sofort einsetzen. Dies würde erklären, daß bei den Proben mit geringem Bi-Gehalt die Verdichtung bei den N-Proben später einsetzt. Bei Proben mit hohem Bi-Gehalt, d. h. einer ausreichend dicken Schicht, beginnt dann die Verdichtung bei den N-Proben früher, da hier von Anfang an durch die homogene Dotierungsverteilung alle Flächen mit Schmelze bedeckt sind.

Die Proben 3 in Abb. 5.19 und 5.20 sind mit den nur mit Bi-dotierten Proben in Abb. 5.14 in bezug auf den Bi-Gehalt vergleichbar. Die Dotierungen Kobalt und Mangan verschieben das Schwindungsmaximum zu höheren Temperaturen. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß die eutektische Schmelze mit gelöstem Kobalt einen schlechteren Benetzungswinkel hat als die undotierte Schmelze /107/. In dieser Literaturstelle werden keine Angaben über die untersuchten kristallografischen Flächen gemacht.

Abb. 5.21 und 5.22 zeigen die Gefüge von aus Nitraten und konventionell präparierten Proben, die bei 850°C zwei Stunden gesintert wurden. Mit steigendem Wismutoxidgehalt nimmt die Korngröße zu, wobei sie bei den konventionell präparierten Proben immer größer ist. Die Bi-Phase ist auf diesen Aufnahmen nur schlecht erkennbar. Die konventionell präparierte Probe mit 1,6 at% Dotierung wurde nur wenig geätzt und anders belichtet. Die wismutreiche Phase ist in Form der hellen Stellen an den Korngrenzen und -zwickeln zu sehen. Bei den Proben mit höherem Bi-Gehalt werden Riesenkörner gefunden. Die Poren sitzen hauptsächlich an den Korngrenzen, aber zum Teil auch in den ZnO-Körnern.

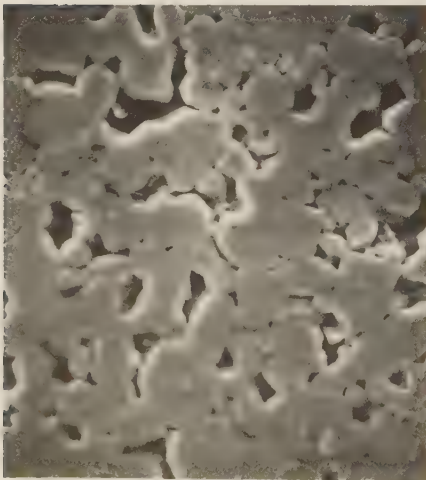
Bei den reaktionsgesprühten Proben (Abb. 5.23, links) liegt die Dichte bei gegebener Sintertemperatur niedriger als bei den entsprechenden konventionell präparierten Proben (Abb. 5.23, rechts). Da also die Verdichtung dieser Proben noch nicht so



$x = 0,5 \text{ at\%}$; Dichte 70%



$x = 1,0 \text{ at\%}$; Dichte 85%

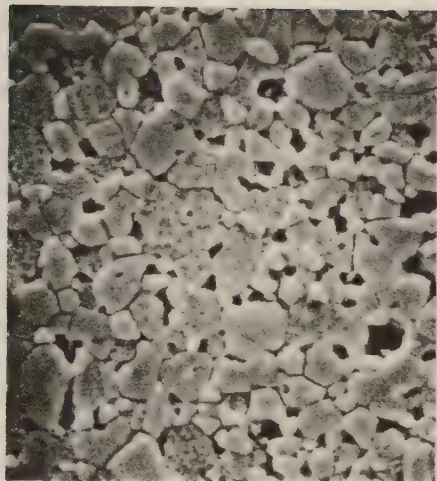


$x = 1,6 \text{ at\%}$; Dichte 91%

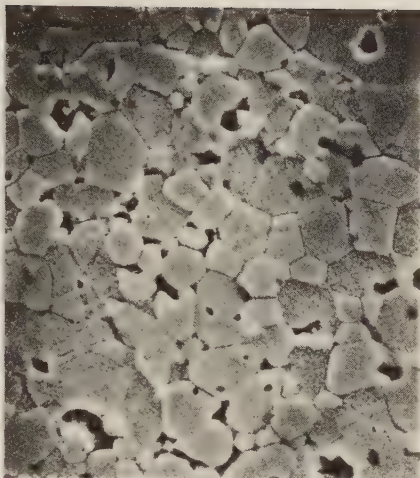


$x = 2,0 \text{ at\%}$; Dichte 95%

Abb. 5.21 Gefügebilder von Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO} + \text{Co,Mn,Bi}_x$, die aus Nitraten hergestellt und bei 850°C zwei Stunden gesintert wurden ($\longleftrightarrow 10\mu\text{m}$)



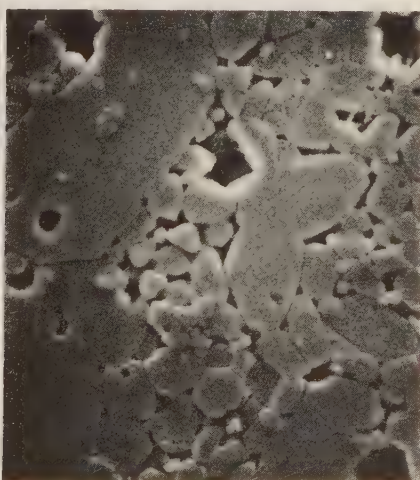
$x = 0,5 \text{ at\%}$; Dichte 93%



$x = 1,0 \text{ at\%}$; Dichte 95%



$x = 1,6 \text{ at\%}$; Dichte 97%



$x = 2,0 \text{ at\%}$; Dichte 95%

Abb. 5.22 Gefügebilder von konventionell präparierten Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}_x$, die bei 850°C zwei Stunden gesintert wurden ($\longleftrightarrow$ 10 μm)

weit fortgeschritten ist, werden größere Dichtesteigerungen bei Sintertemperaturerhöhung gefunden als bei den konventionell präparierten Proben. Anomales Kornwachstum wird bei der mit 0,5 at% Bi dotierten Probe ab 950°C, bei der mit 1 at% dotierten Probe ab 900°C und bei den mit 1,6 bzw. 2,0 at% dotierten Proben ab 850°C gefunden.

Die Verdichtung der konventionell präparierten Proben (Abb. 5.23, rechts) beginnt schon sehr früh; bei einer Sintertemperatur von 800°C ist die Verdichtung bei allen Proben schon zum großen Teil abgeschlossen. Bei Sintertemperaturen ab 850°C nähern sich die Proben der Enddichte, die zwischen 95 und 98 % liegt. Die größte Dichtezunahme bei Erhöhung der Sintertemperatur zeigt die Probe mit dem geringsten Wismutgehalt. Anomales Kornwachstum wird bei diesen Proben schon bei 50° niedrigeren Temperaturen gefunden. Dies liegt vermutlich darin, daß bei den konventionell präparierten Proben die Verdichtung und Gefüge-

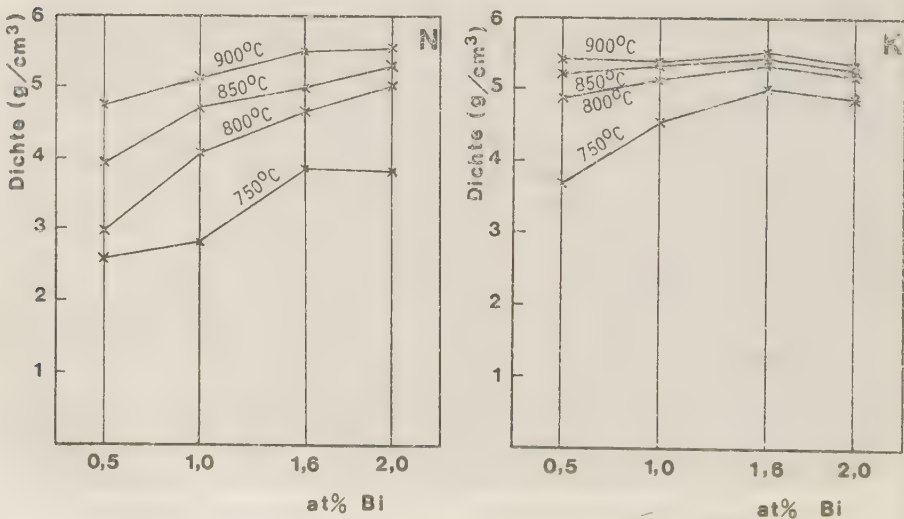


Abb. 5.23 Abhängigkeit der Dichte vom Bi-Gehalt bei verschiedenen Sintertemperaturen bei der Zusammensetzung ZnO+Co,Mn,Bi (links: aus Nitraten; rechts: konv. präp.)

entwicklung bei gegebener Temperatur schon weiter fortgeschritten ist.

Die reaktionsgesprühten und die konventionell präparierten Proben schwinden in einem ähnlichen Temperaturbereich. Die Dichte der reaktionsgesprühten Proben ist bei gegebener Temperatur etwas niedriger als die der konventionell präparierten Proben. Ein Vorteil der reaktionsgesprühten Proben ist sicher, daß das anomale Kornwachstum etwas später einsetzt und die mittlere Korngröße bei gleicher Sintertemperatur niedriger ist. Welche Auswirkungen diese Gegebenheiten auf die elektrischen Eigenschaften haben, müssen entsprechende Messungen zeigen.

c) Kobalt, Mangan, Wismut und Antimon als Dotierungskomponenten

Abb. 5.24 zeigt die Schwindungskurven der Zusammensetzung ZnO mit Co, Mn, Bi und Sb, reaktionsgesprüht aus Acetaten bzw. Nitraten (Kurve A bzw. N) und konventionell präpariert (Kurve K). Bei den reaktionsgesprühten Proben setzt die Schwindung bei 760 bzw. 810°C ein, die konventionell präparierte Probe liegt mit 790°C dazwischen. Den Unterschied im Schwindungsverhalten verdeutlicht das Diagramm mit den Schwindungsraten am besten. Die reaktionsgesprühten Proben zeigen im Vergleich zur konventionell präparierten Probe sehr hohe Schwindungsraten und ein kleineres Verdichtungsintervall. Die Enddichte von 100 bzw. 96 % wird trotz der geringen Gründichte der reaktionsgesprühten Proben (34 bzw. 40 %) in einem Intervall von 350° erreicht, die konventionell präparierte Probe benötigt bei einer Gründichte von 56 % etwa 600°.

Wismut- und Antimonoxid wirken als Dotierungen gegensätzlich. Das bei Temperaturen ab 600°C über die ZnO -Körner verteilte Antimonoxid behindert die Korngrenzendiffusion und damit die Verdichtung. Im Gegensatz dazu bildet Wismutoxid eine Flüssigphase, die durch auftretende Kapillarkräfte und den erhöhten Stofftransport in der Flüssigphase zu einer schnelleren Verdichtung führt. Die gleichzeitige Anwesenheit beider Dotierungen in einer Probe bewirkt neue Reaktionen, da beide Dotierun-

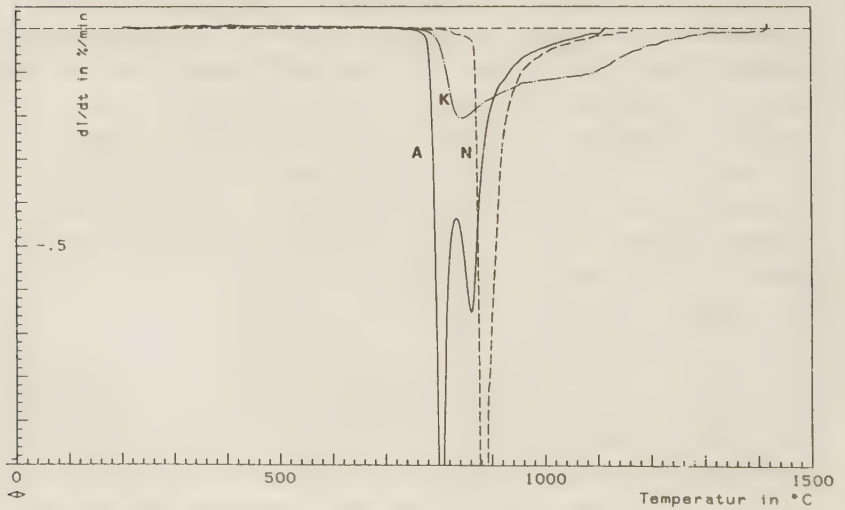
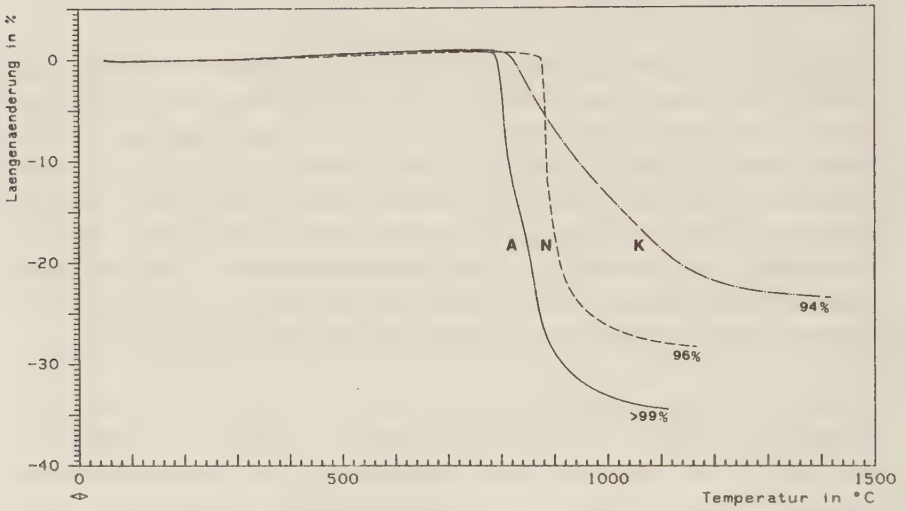


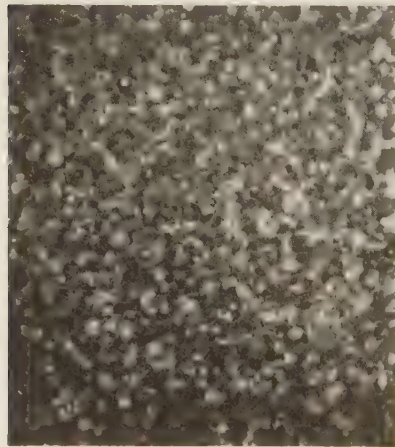
Abb. 5.24 Schwindungsverhalten von mit Co, Mn, Bi und Sb dotierten Proben (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

gen auch miteinander reagieren können. Die Spinellbildung ist in Anwesenheit von Wismutoxid zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

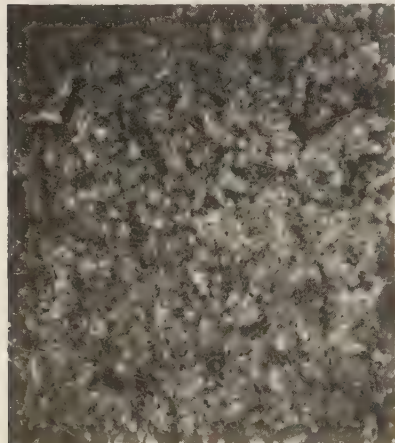
Bei der aus Acetaten hergestellten Probe setzt die Schwindung am frühesten ein; sie beginnt ab 760°C. Da die Pyrochlorphasenbildung ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$), die Wismut binden würde, in dieser Probe erst ab 850°C beginnt (vgl. Kap. 4.4.2), kann sich ab 750°C eine Flüssigphase bilden. Das 1. Schwindungsmaximum bei 800°C wird dieser Reaktion zugeordnet. Die Verdichtungsrate müßte ansteigen, wenn das Antimonoxid, das die Korngrenzendiffusion stark behindert, ab 850°C in Form von Spinell und Pyrochlor gebunden vorliegt und dadurch die Korngrenzendiffusion ungehindert stattfinden kann. Es wird tatsächlich ein 2. Maximum bei 860°C gefunden, das dieser Reaktion zugeordnet wird.

Die Schwindung beginnt bei der aus Nitraten hergestellten Probe bei 810°C, also 50°C später als bei der aus Acetaten hergestellten Probe. Hier wird überhaupt keine Pyrochlorphase gefunden (vgl. Kap. 4.4.2), die Wismut oder Antimon binden könnte, d. h. ab 750°C tritt auch hier eine Flüssigphase auf. Die verdichtungshemmende Dotierung Antimon liegt gebunden in Form des Spinells erst ab 850°C vor. Das erklärt, warum die N-Probe erst bei etwas höheren Temperaturen als die A-Probe verdichtet. Das Schwindungsmaximum bei 890°C entspricht dem 2. Maximum der Acetatprobe und liegt damit 30° höher.

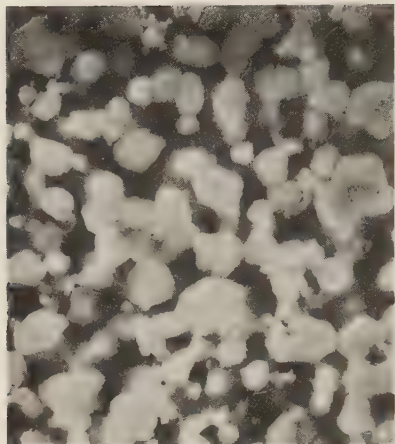
Bei der konventionell präparierten Probe wird die Pyrochlorphase schon ab 750°C gefunden, d. h. die Dotierungen Antimon und Wismut liegen zum großen Teil gebunden vor (vgl. Kap. 4.4.2). Damit kann Bi_2O_3 mit ZnO keine eutektische Schmelze bilden, wodurch eine Flüssigphasensinterung ab 750°C verhindert wird. Die Verdichtung setzt ab 790°C ein, es handelt sich dabei um eine Festkörperreaktion. Da Antimon im Überschuß vorliegt, ist auch die Korngrenzendiffusion behindert. Durch die Zersetzung des Pyrochlors ab 900°C wird Bi_2O_3 frei, d.h. es tritt eine Flüssigphase auf, deren Einfluß auf die Verdichtung nach den bereits abgelaufenen Sinterreaktionen gering ist. Gleich-



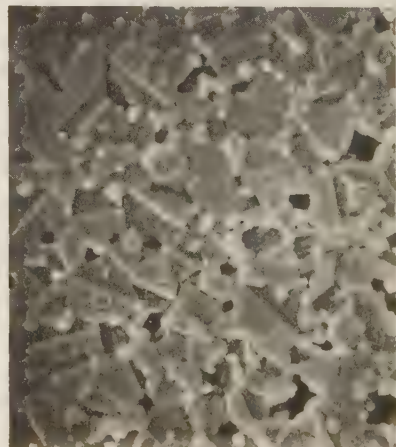
Dichte: 62 %



46 %



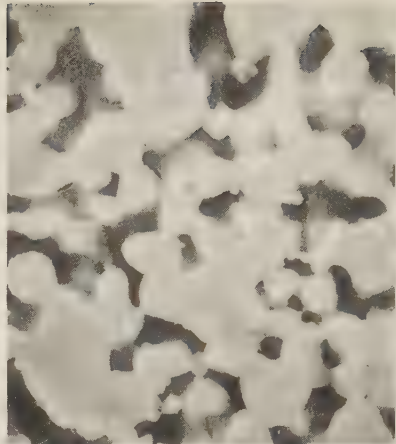
57 %



98 %



89 %

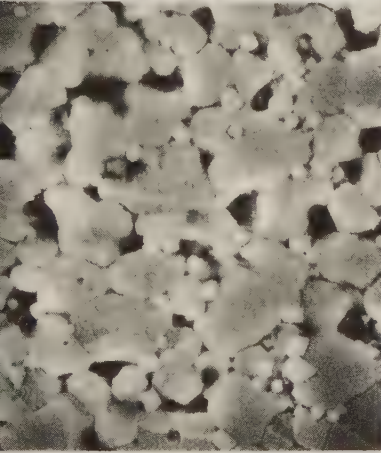


74 %

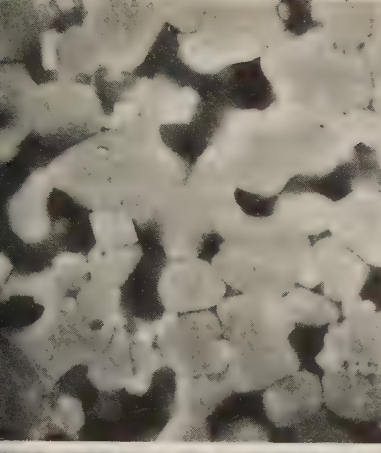
Abb. 5.25 Gefügebilder der Zusammensetzung ZnO+Co,Mn,Bi,Sb (links: A; Mitte: N; rechts: K/
 obere Reihe: 800°C; untere Reihe: 900°C ————— 10 µm)



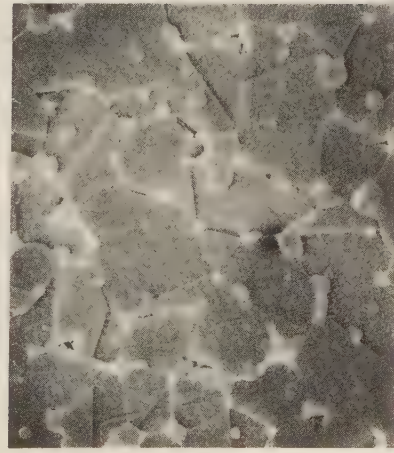
Dichte: 100 %



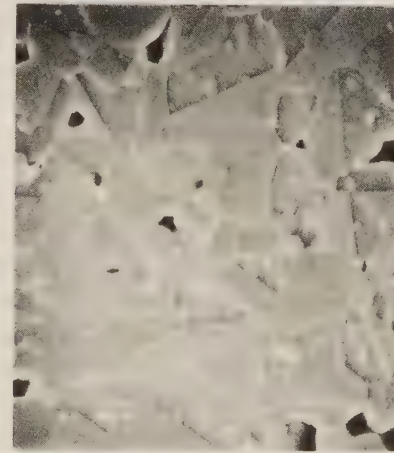
93 %



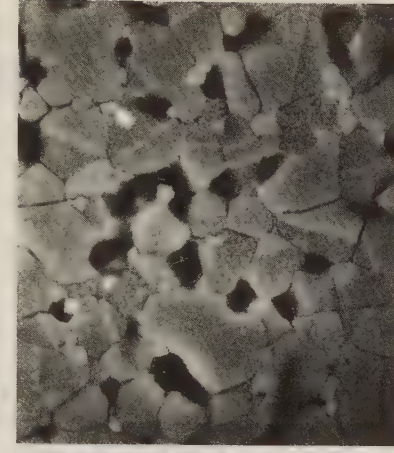
76 %



100 %



95 %



81 %

Abb. 5.26 Gefügebilder der Zusammensetzung ZnO+Co, Mn, Bi, Sb (links: A; Mitte: N; rechts K/
obere Reihe: 950°C; untere Reihe: 1000°C ————— 10 µm)

zeitig bildet sich die Spinellphase, die das Kornwachstum kontrolliert.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.25 und Abb. 5.26 zeigen die drei Probentypen, die bei 800, 850, 900 und 1000°C je zwei Stunden gesintert wurden. Bei der konventionell präparierten Probe ist nach der Sinterung bei 800°C das Kornwachstum schon relativ weit fortgeschritten, eine Verdichtung hat aber noch kaum eingesetzt. Erst bei Temperaturen über 900°C, also nach der Freisetzung des Bi_2O_3 durch die Pyrochlorzersetzung beginnt die Verdichtung in einem nennenswerten Umfang. Das Gefüge der bei 1000°C gesinterten Proben besteht aus ZnO-Körnern mit einem mittleren Durchmesser von etwa 5 μm . Die Spinellphase ist an den Korngrenzen, bzw. hauptsächlich in den Kornwickeln, lokalisiert. Die Spinellkörner sind in den Kornwickeln zum Teil von Bi_2O_3 umgeben. Zusätzlich sind noch viele Poren vorhanden.

Bei den reaktionsgesprühten Proben dagegen tritt bereits bei niedrigen Sintertemperaturen durch die Flüssigphasenbildung eine starke Verdichtung ein. Das Kornwachstum ist gering. In diesen Proben beginnen die Körner ab etwa 900°C stärker zu wachsen und bei 1000°C haben alle drei Probentypen in etwa die gleiche Korngröße, wobei aber die Dichte der reaktionsgesprühten Proben höher ist. Die Spinellkörner sind bei den bei 1000°C gesinterten Proben nicht nur an den Korngrenzen bzw. -wickeln zu finden, sondern zum Teil auch in den ZnO-Körnern. Die ZnO-Körner sind also so schnell gewachsen oder die Spinellkörner zu klein gewesen, so daß die Korngrenzen über sie hinweggewandert sind. Das Gefüge ist porenarm und die einzelnen Gefügebestandteile sind gleichmäßig verteilt.

Im Fall der Zusammensetzung, die der Varistorrezeptur am nächsten kommt, ist das Schwindungsverhalten und die Gefügeausbildung bei den reaktionsgesprühten Proben deutlich besser als bei den konventionell präparierten Proben. Man kann folglich auch bessere elektrische Eigenschaften bei den reaktionsgesprühten Proben erhoffen.

Abb. 5.27 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur. Die höchste Dichte bei gegebener Temperatur weist die A-Probe auf, die geringste die konventionell präparierte Probe, da bei dieser Probe die Flüssigphase erst sehr spät auftritt. Trotz der geringeren Sinterdichte zeigen die konventionell präparierten Proben die etwas größeren Körner.

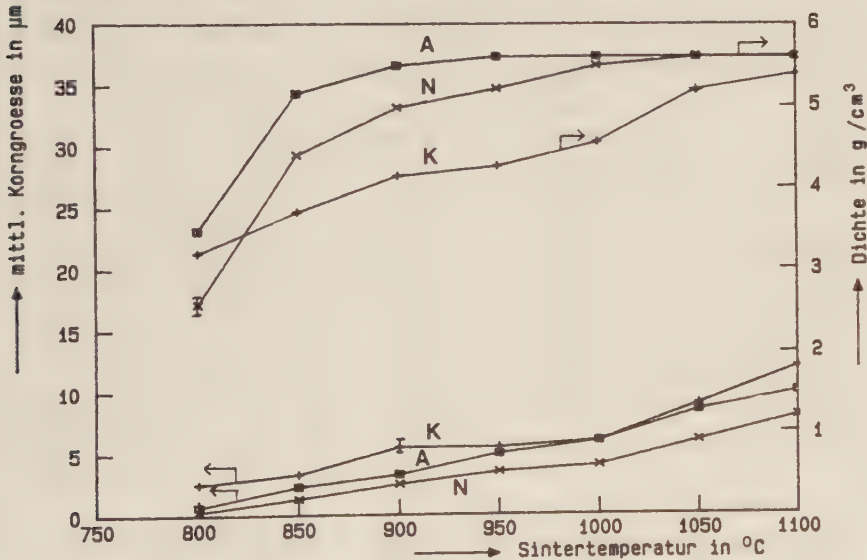


Abb. 5.27 Abhängigkeit der mittleren Korngröße und der Dichte von der Sintertemperatur für die Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}, \text{Sb}$ (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

5.1.4. Zusammenstellung der Dilatometerergebnisse

Nachfolgende Tabelle enthält die Gründichte, sowie die Enddichte und das Sinterintervall aus den Dilatometermessungen für die untersuchten Proben.

Tab. 5.2 Übersicht

Zusammensetzung	Gründichte	Enddichte	Sinterintervall
A-ZnO	50%	79%	800-1400°C (n.b.)
N-ZnO	52%	78%	850-1400°C (n.b.)
Lohss	57%	100%	540-1020°C
A-ZnO+Co	50%	90%	740-1450°C (n.b.)
N- "	50%	70%	1000-1450°C (n.b.)
K- "	57%	98%	740-1400°C
A-ZnO+Mn	44%	74%	680-1400°C (n.b.)
N- "	46%	70%	900-1400°C (n.b.)
K- "	57%	96%	630-1250°C
A-ZnO+Bi	47%	97%	680-1000°C
N- "	52%	93%	630-1000°C
K- "	60%	97%	570-950°C
A-ZnO+Sb	40%	54%	1000-1350°C (n.b.)
N- "	43%	80%	1000-1350°C (n.b.)
K- "	57%	94%	1000-1350°C (n.b.)
N-ZnO+CoMnBi _x			
x=0,5 at%	47%	97%	850-1200°C
1,0 at%	47%	95%	765-1100°C
1,6 at%	50%	96%	660-1050°C
2,0 at%	53%	99%	620-1050°C
K-ZnO+CoMnBi _x			
x=0,5 at%	56%	97%	700-1050°C
1,0 at%	55%	94%	720-950°C
1,6 at%	57%	97%	700-950°C
2,0 at%	55%	97%	650-950°C
A-ZnO+CoMnSb	36%	70%	950-1400°C (n.b.)
N- "	43%	67%	950-1400°C (n.b.)
K- "	56%	95%	950-1400°C (n.b.)
A-ZnO+CoMnBiSb	34%	100%	760-1100°C
N- "	40%	96%	810-1150°C
K- "	56%	94%	790-1400°C

n.b. = Schwindung nicht beendet

5.1.5. Diskussion

Die unterschiedlichen Pulvereigenschaften des undotierten, reaktionsgesprühten ZnO im Vergleich zum konventionellen ZnO führen zu einem deutlichen Unterschied im Schwindungsverhalten und der Gefügeentwicklung. Es ist zu berücksichtigen, daß die Gründichte der reaktionsgesprühten Proben im allgemeinen deutlich geringer ist als die der konventionell präparierten Proben. Somit ist bei den reaktionsgesprühten Proben ein schlechteres Sinterverhalten und eine geringere Enddichte zu erwarten.

Das konventionelle ZnO verdichtet sehr früh und führt zu einer dichten Keramik. Bei der Schwindung handelt es sich um eine Festkörperreaktion, wobei die Korngrenzendiffusion als Transportmechanismus im Vordergrund steht. Der Korngrenzendifusionsmechanismus geht mit einer Verdichtung der Probe einher (Kap. 2.3.1). Bei den reaktionsgesprühten Pulvern sind die Pulverteilchen starke Agglomerate. Diese Pulvermorphologie führt in diesem Fall dazu, daß bei der Sinterung andere Transportmechanismen wie z. B. Oberflächendiffusion dominieren, die nicht zur Schwindung der Proben führen. Es entsteht ein Gefüge mit relativ hoher Porosität.

Das Schwindungsverhalten und die Gefügeentwicklung des undotierten Zinkoxids wird stark von den Dotierungskomponenten modifiziert. Alle vier Dotierungselemente bewirken bei den konventionell präparierten Pulvern eine Verschiebung des Schwindungsbeginns zu höheren Temperaturen. Das konventionelle ZnO ist ein sinterreaktives Ausgangspulver, dessen Schwindungsverhalten durch die Zugabe von anderen Substanzen verschlechtert wird. Die Dotierungen reichern sich zum Teil an den Korngrenzen an, stören dadurch die Korngrenzendiffusion und verlangsamen so die Verdichtung.

Das Verhalten der reaktionsgesprühten, dotierten Proben läßt sich danach einteilen, ob beim Sintern eine flüssige Phase beteiligt ist oder nicht. Die Sinterung von dotierten Proben ohne flüssige Phase ist eine Festkörperreaktion wie bei dem un-

dotierten, reaktionsgesprühten ZnO. Die Proben verdichten also relativ schlecht und führen zu einem Gefüge mit hoher Porosität. Bi_2O_3 bildet mit ZnO eine eutektische Schmelze, die ZnO gut benetzt. Die reaktionsgesprühten Proben, die Bi_2O_3 enthalten, verdichten ähnlich früh oder sogar noch früher als die konventionell präparierten Proben derselben Zusammensetzung. Durch die Flüssigphase, in der die Dotierungen zum Teil löslich sind, findet ein erhöhter Stofftransport über die Schmelze statt. Für die Wirksamkeit der Schmelze ist eine bestimmte "Schichtdicke" erforderlich. Bei kleinen Teilchengrößen, also hohen Oberflächen und geringem Bi-Gehalt dürfte die "Schichtdicke" nicht ausreichend sein. Erst nachdem die Körner gewachsen sind, sollte genügend Schmelze zur Verfügung stehen. Dies führt zu einem späteren Beginn der Verdichtung. Bei konventionell präparierten Proben liegen durch die inhomogene Dotierungsverteilung schmelzphasenreiche Bereiche vor, in denen sofort die Verdichtung über die Flüssigphase einsetzen kann.

Gleichzeitig bringt das Schmelzen von Bi_2O_3 aber auch ein Problem mit sich. Durch das Verschwinden der 2. Phase wird anomales Kornwachstum ausgelöst, das bei den konventionell präparierten Proben bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Eine gemischte Korngröße ist für die elektrischen Eigenschaften ungünstig (vgl. Kap. 5.2.1.1). Unter anderem aus diesem Grund wird deshalb bei den kommerziellen Varistoren Antimon zugegeben, das durch die Bildung der Spinellkörner die Wanderung der Korngrenzen kontrollieren soll.

Bei dem 5-Komponentensystem zeigen die reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben aufgrund ihres unterschiedlichen Phasenbestandes einen unterschiedlichen Sintermechanismus. Auch ihre Gefügeentwicklung ist verschieden. In der konventionell präparierten Probe wird Wismutoxid, das eine Flüssigphasensinterung bei Temperaturen über 750°C ermöglichen würde, durch die Bildung der Pyrochlorphase ab 750°C gebunden und erst bei deren Zersetzung über 900°C wieder freigesetzt. Bei den reaktionsgesprühten Proben dagegen bildet sich die Pyrochlorphase erst später oder gar nicht, so daß bei niedrigeren

Temperaturen eine Flüssigphasensinterung möglich ist und eine hohe Enddichte erreicht werden kann.

Trotz des Auftretens einer flüssigen Phase wird hier kein anomales Kornwachstum gefunden, vermutlich deshalb, weil die Spinellphase schon sehr früh (850°C) gebildet wird. Bei den konventionell präparierten Proben dagegen ist Wismut in der Pyrochlorphase bis zu deren Zersetzung bei Temperaturen über 900°C gebunden. Bis dahin hat bereits ein starkes Kornwachstum stattgefunden, ohne daß die Verdichtung sehr weit fortgeschritten wäre. Um diese Proben dicht zu bekommen, muß die Sintertemperatur etwa $200 - 300^{\circ}\text{C}$ höher sein als bei den reaktionsgesprächten Proben.

Die reaktionsgesprächten Proben besitzen durch die Herstellungsmethode eine homogene Dotierungsverteilung, die zu einem Gefüge mit homogen verteilten Phasen und einer engen Korngrößenverteilung führt. Bei konventionell präparierten Proben werden Bereiche mit ungleichmäßig verteilten varistorinaktiven Phasen gefunden, die auf eine nicht gleichmäßige Verteilung der Dotierungen im Pulver schließen lassen (vgl. Kap. 5.2.2). Das homogene Gefüge der reaktionsgesprächten Proben sollte sich günstig auf die elektrischen Eigenschaften auswirken, insbesondere auf das Energieabsorptionsvermögen.

5.2. Elektrische Messungen

Die elektrischen Eigenschaften eines Varistors hängen stark von seiner Gefügeausbildung ab. Wesentlich für die Nichtlinearität und Stabilität der Strom/Spannungs-Charakteristik ist ein Gefüge mit einer engen ZnO-Korngrößenverteilung und einer gleichmäßigen Verteilung der varistorinaktiven Bereiche. Zu vermeiden sind Inhomogenitäten, die meist durch eine ungleichmäßige Dotierungsverteilung im Ausgangspulver verursacht werden /108, 109, 110/. Poren stellen in einem Gefüge eine grobe Inhomogenität dar, vor allem was den Unterschied in der Dichte und der elektrischen Leitfähigkeit anbelangt. Solange solche Poren aber nicht zu groß und in der Matrix homogen verteilt sind, kann man sie wie varistorinaktive Bereiche betrachten. Von den reaktionsgesprühten Proben, in denen die Dotierungen und die Poren homogen verteilt sind, werden deshalb bessere Ergebnisse erwartet als von den konventionell präparierten Proben.

Bei den 2-Stoffsystemen zeigen nur Proben mit Bi- oder Sb-Dotierung ein schwach nichtlineares Verhalten. Ein ausgeprägter Varistoreffekt tritt erst bei mehrfach dotierten Proben auf. Co als alleinige Dotierung verändert die elektrische Leitfähigkeit gegenüber undotiertem ZnO nicht, aber in Kombination mit Mangan reguliert es den Einbau von Mangan und anderen Dotierungen in die ZnO-Körner. Mangandotiertes ZnO besitzt zwar eine geringere Leitfähigkeit als undotiertes ZnO, aber Manganzusätze verbessern generell die Varistoreigenschaften. Wismut ist maßgeblich an der Ausbildung der Potentialbarrieren an den Korngrenzen beteiligt. Eine geringe Bi-Konzentration wird auch an ZnO-ZnO-Korngrenzen gefunden /6/. Antimon kontrolliert das Kornwachstum während des Flüssigphasensinterns /7, 104, 106/ und verbessert die elektrischen Eigenschaften. Eine Übersicht über die Auswirkungen der verschiedenen Dotierungen, auch über die in der vorliegenden Arbeit nicht verwendeten, gibt Ede /5/.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben wurden die U/I-Kennlinien zur allgemeinen Charakterisierung gemessen. Bei Proben, die einen Varistoreffekt zeigten, wurde die

Varistorfeldstärke und der Nichtlinearitätskoeffizient α bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie wurde nur bei den zwei Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ untersucht. Da die Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ sehr gute α -Werte zeigte, wurde bei dieser Zusammensetzung zusätzlich das Energieabsorptionsvermögen und das Langzeitverhalten, beides wichtige Kenngrößen für kommerzielle Varistoren, gemessen.

5.2.1. U/I-Kennlinien bzw. E/J-Kennlinien

Für die Messung der U/I-Kennlinien bzw. der E/J-Kennlinien wurde der automatische Varistormeißplatz (Kap. 3.7.2) verwendet. Der Nichtlinearitätskoeffizient α wurde nach der Gl. (2.2) errechnet und die sogenannte Varistorspannung U_v und die Varistorfeldstärke E_v (Gl. 2.4) bestimmt. Bei den Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ wurde der Temperaturkoeffizient T_k der Spannung (Gl. 2.5) gemessen.

Pro Sintercharge wurden mindestens zwei Proben elektrisch vermessen, bei den Zusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}$ und $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ mindestens je vier Proben. Um zu sehen, wie groß die Streuung der Varistorfeldstärke bei den Proben einer Sintercharge ist, wurden je zehn, bei 1000°C gesinterte Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$, die aus Acetaten bzw. Nitraten und konventionell präpariert worden waren, untersucht. Die E/J-Kennlinien der zehn Proben einer Charge sind sehr ähnlich. Ihr Steilheitsverlauf ist fast gleich, es treten kleine Unterschiede bei den Varistorfeldstärken auf. Diese lassen sich aber mit dem Meßfehler bei der Probenhöhe erklären. Ein Meßfehler von $\pm 0,05$ mm bei der Probenhöhe führt zu einem Unterschied von ± 50 V bei einer Varistorfeldstärke in der Größenordnung von 1000 V/mm. Bei den A-Proben wird eine Streuung von ± 30 V und bei den N-Proben und den konventionell präparierten Proben eine Streuung von ± 40 V gefunden. Kommerzielle Varistoren haben laut Datenblatt /111/ eine Toleranz von ± 10 % bei der Varistorspannung, d. h. die hier untersuchten Proben liegen sehr gut in der Norm.

5.2.1.1. Elektrisches Verhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Es wurden zuerst die Zusammensetzungen mit nur einer und dann mit mehreren Dotierungen untersucht, um so den Einfluß der Dotierungen auf das elektrische Verhalten bestimmen zu können.

a) 2-Stoffzusammensetzungen

Die verschiedenen 2-Stoffzusammensetzungen $\text{ZnO} + \text{Co}$, Mn , Bi oder Sb wurden elektrisch vermessen. Davon zeigen die Zusammensetzungen $\text{ZnO} + \text{Co}$ und $\text{ZnO} + \text{Mn}$ bei Sintertemperaturen zwischen 1100°C und 1400°C ein lineares Verhalten, wobei $\text{ZnO} + \text{Mn}$ mit einem Widerstand von ungefähr $10^7 \Omega\text{cm}$ hochohmig ist. Bei der kobaltdotierten Zusammensetzung nimmt der Widerstand von $800 \Omega\text{cm}$ bei einer Sintertemperatur von 1200°C auf $160 \Omega\text{cm}$ bei einer Sintertemperatur von 1350°C ab. Zwischen den verschiedenen präparierten Proben treten bei beiden Zusammensetzungen keine signifikanten Unterschiede auf. Ähnliche Ergebnisse in bezug auf die Leitfähigkeit wurden von Matsuoka /1/ und Einzinger /13/ erhalten.

Die Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO} + \text{Sb}$ zeigen bei Sintertemperaturen zwischen 1100°C und 1400°C ein fast lineares Verhalten ($\alpha = 2$; 1 mA/l A). Der elektrische Widerstand beträgt zwischen $10^3 - 10^6 \Omega\text{cm}$. Bei niedrigeren Sintertemperaturen wurden die Proben nicht untersucht, da sie noch sehr porös waren. Matsuoka /1/ fand bis zu einer Sintertemperatur von 1150°C α -Werte von 3 bis 4. Bei höheren Temperaturen tritt wieder lineares Verhalten auf, da die Antimonverbindung abdampft.

Die Zusammensetzung $\text{ZnO} + \text{Bi}$ (1,5 at%) zeigt bis zu einer Sintertemperatur von 700°C ein lineares Verhalten, wobei die Proben mit einem Widerstand von $\approx 10^8 - 10^9 \Omega\text{cm}$ sehr hochohmig sind. Bei Sintertemperaturen ab 750°C zeigen sowohl die chemisch als auch die konventionell präparierten Proben nichtlineares Verhalten (Tab. 5.3).

Tab. 5.3 Varistorfeldstärke E_v und α -Werte der Zusammensetzung ZnO+Bi (1,5 at%) bei verschiedenen Sintertemperaturen

Sinter-temp.	Acetate		Nitrate		konventionell	
	E_v (V/mm) (1mA)	α (2 μ A, 2mA)	E_v (V/mm) (1mA)	α (2 μ A, 2mA)	E_v (V/mm) (1mA)	α (2 μ A, 2mA)
750°C	1500	4	2000	3	600	3
800°C	760	6	960	6	500	3
850°C	600	7	610	7	130	2
900°C	290	7	170	7	-	-

Die Varistorfeldstärke der chemisch präparierten Proben ist um den Faktor 2 - 3 höher als bei den konventionell präparierten Proben. Dies gilt für alle Sintertemperaturen zwischen 750 und 900°C. Die Varistorfeldstärken der N-Proben liegen immer etwas über den der A-Proben. Mit steigender Sinter Temperatur nimmt die Varistorfeldstärke ab, weil zunehmend Kornwachstum auftritt. Bei den reaktionsgesprühten bzw. bei den konventionell präparierten Proben wird ab 850°C bzw. 800°C anomales Kornwachstum gefunden, was die Varistorfeldstärke zusätzlich schnell abnehmen läßt. Wie bekannt, summiert sich die Varistorspannung aus der Anzahl der in Reihe geschalteten ZnO-Körner, wobei pro ZnO-ZnO-Korngrenze ein Spannungsabfall von 3,5 V auftritt. Bei größeren Körnern, d.h. weniger Korngrenzen, sinkt also die Varistorspannung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die chemisch präparierten Proben das feinkörnigere Gefüge besitzen, was wiederum aus den Unterschieden im Sinterverhalten verständlich ist (Kap. 5.1.3). Bei einer gegebenen Temperatur ist die Schwindung und damit das Kornwachstum bei der konventionell präparierten Probe am weitesten fortgeschritten, am wenigsten weit dagegen bei der N-Probe.

Obwohl die Sinterdichte bei den chemisch präparierten Proben niedriger ist als bei den konventionell präparierten, sind die α -Werte dieser Proben doppelt so hoch wie bei den konventionell präparierten Proben. Eine mögliche Erklärung wäre eine

engere Korngrößenverteilung bei den chemisch präparierten Proben. Die U/I-Kennlinie ist die Summe vieler Einzelkennlinien, die dadurch entstehen, daß der Strom auf parallelen Strompfaden durch den Varistor gelangt. Die Einzelkennlinien sind unterschiedlich, wenn sich die Strompfade unterscheiden und je unterschiedlicher die Einzelkennlinien sind, desto schlechter ist die Steilheit der Gesamtkennlinie, d. h. ein gleichmäßiges Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung müßte den höchsten α -Wert liefern.

Matsuoka /1/ fand bei den mit 0,5 mol% Bi_2O_3 dotierten Proben α -Werte zwischen 3 und 4 bei Sintertemperaturen zwischen 950°C und 1250°C; über 1250°C ist Bi_2O_3 vollständig verdampft, so daß wieder lineares Verhalten auftritt.

b) 4-Stoffzusammensetzungen

Es wurden die beiden 4-Stoffzusammensetzungen $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Sb}$ und $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}_x$ mit $x = 0,5; 1,0; 1,6$ und $2,0$ at% untersucht. Die mehrfach dotierten Proben sollten ein stärker nichtlineares Verhalten zeigen als die 2-Stoffsysteme.

1) $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Sb}$

Die chemisch präparierten Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Sb}$ sind bis zu einer Sintertemperatur von 1250°C so hochohmig, daß sie mit der zur Verfügung stehenden Meßapparatur nicht gemessen werden können. Bei sehr hohen Varistorfeldstärken, wie bei den bei 1250°C gesinterten, reaktionsgesprühten Proben (Tab. 5.4), treten bei den hohen Spannungen Überschlüge am Rand der Proben auf. In kommerziellen Varistoren ist deshalb zur Erhöhung der Spannungsfestigkeit bei Stoßstrombeanspruchung auf die Mantelflächen ein Hochspannungsisolierlack aufgetragen.

Die Varistorfeldstärke der chemisch präparierten Proben ist höher als die der konventionell präparierten Proben. Dies ist mit der kleineren Korngröße dieser Proben konsistent. Die konventionell präparierten Proben, die bei 1350 und 1400°C gesintert worden waren, fielen bei der ersten Belastung aus, so daß

keine Ergebnisse vorliegen. Die α -Werte liegen bei allen Proben zwischen 3 und 4, mit Ausnahme der bei 1400°C gesinterten N-Probe. Sie entsprechen damit den Werten der Zusammensetzung ZnO+Sb.

Tab. 5.4 Varistorfeldstärken und α -Werte der Zusammensetzung ZnO+Co,Mn,Sb bei verschiedenen Sintertemperaturen

Sinter- temperatur	Acetate		Nitrate		konventionell	
	E_v V/mm (1mA)	α (2 μ A, 2mA)	E_v V/mm (1mA)	α (2 μ A, 2mA)	E_v V/mm (1mA)	α (2 μ A, 2mA)
1250°C	>2200"	-	>3000"	-	2000	3
1300°C	1270	3-4	1900	3-4	850	3
1350°C	650	4	1000	4	-	-
1400°C	460	4	530	8	-	-

" : Überschläge am Probenrand

Bei den 2-Stoffsystemen ist Antimon über 1200°C vollständig verdampft und die Proben zeigen wieder ein lineares Verhalten. Matsuoka /1/ fand aber, daß die Dotierungen Kobalt und Mangan das Abdampfen des Antimons verhindern und so nichtlineares Verhalten auch noch bei hochgesinterten Proben gefunden wird.

Die α -Werte dieser Zusammensetzung liegen nicht so hoch, als daß noch weitere elektrische Untersuchungen interessant wären.

2) ZnO+Co,Mn,Bi

Die Dotierung Wismut ist entscheidend für die Ausbildung des Varistoreffekts. Die Zusammensetzung ZnO+Bi zeigt bereits α -Werte bis 7. Durch die Zugabe von Co und vor allem Mn wird ein Ansteigen der α -Werte erwartet.

Bei der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}_x$ ($x=0,5; 1,0; 1,6; 2,0$ at%) wurde die Wismutkonzentration variiert. In Abb. 5.28 sind die Varistorfeldstärken gegen den Wismutgehalt für verschiedene Sintertemperaturen aufgetragen. Für eine gegebene Sintertemperatur ist die Varistorfeldstärke für die N-Probe immer höher als für die konventionell präparierte Probe. Bei niedrigen Sintertemperaturen und kleinem Bi-Gehalt unterscheiden sie sich um den Faktor 2 bis 3; bei hohen Sintertemperaturen und hohem Bi-Gehalt wird der Unterschied immer geringer. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit der Korngröße der Proben (vgl. Kap. 5.1.3).

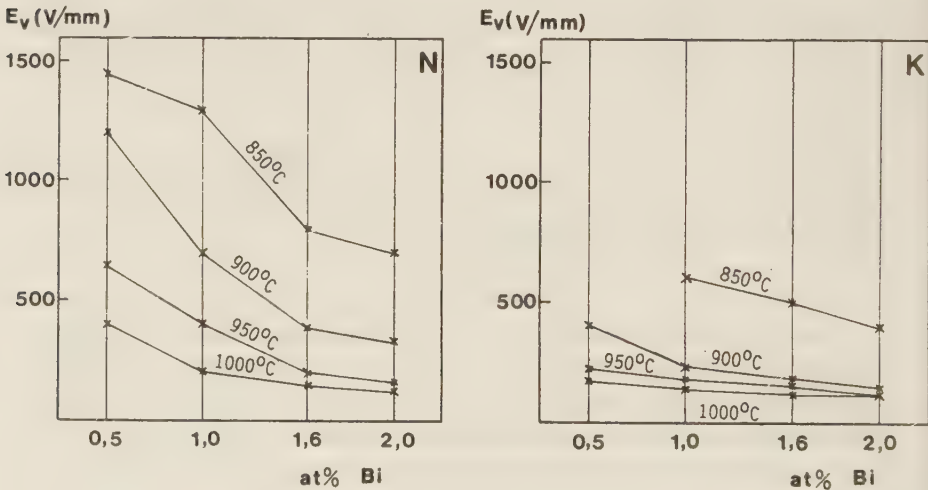


Abb. 5.28 Abhängigkeit der Varistorfeldstärke vom Bi-Gehalt bei verschiedenen Sintertemperaturen bei der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi}_x$ (links: N-Proben; rechts: konv. präp. Proben)

Die Varistorfeldstärke nimmt mit steigender Sintertemperatur ab, da Kornwachstum einsetzt. Bei der N-Probe mit 0,5 at% Bi-Gehalt tritt die größte Abnahme bei Sintertemperaturen zwischen 900 und 950°C auf, bei den N-Proben mit höherem Bi-Gehalt schon bei Sintertemperaturen zwischen 850 - 900°C. Das Schwin-

dungsmaximum der 0,5 at% Bi enthaltenden Probe liegt bei 890°C, bei Proben mit 1 at% Bi liegt es bei 810°C. Die 1,6 und 2,0 at% Bi enthaltenden Proben haben zwei Sintermaxima bei noch niedrigeren Temperaturen (Kap. 5.1.3). Im Temperaturbereich, in dem die größte Schwindung stattfindet, ändert sich auch das Gefüge am meisten. Die Probe verdichtet dann stark und die Körner beginnen zu wachsen, was an der Abnahme der Varistorfeldstärke abzulesen ist.

Bei den konventionell präparierten Proben ist die Schwindung und das Kornwachstum bei 850°C schon weiter fortgeschritten als bei den N-Proben, so daß die Varistorfeldstärke von Anfang an niedriger ist. Zusätzlich hat bei allen Proben außer bei der Zusammensetzung mit 0,5 at% Bi bereits anomales Kornwachstum begonnen, das die Varistorfeldstärke durch die Bildung der großen Körner stark erniedrigt. Die stärkste Änderung tritt bei den konventionell präparierten Proben zwischen 850 und 900°C auf. Die Änderung der Varistorfeldstärke zwischen 900 und 1000°C ist nur noch geringfügig.

Eine steigende Wismutkonzentration bewirkt eine Abnahme der Varistorfeldstärken und hat bei niedrigen Sintertemperaturen die größte Wirkung. Vor allem die N-Proben reagieren deutlich auf die steigende Bi-Konzentration, während bei den konventionell präparierten Proben und hoher Sintertemperatur die Varistorfeldstärke fast gleich bleibt. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gefügeanalyse.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß mit den Dotierungen Co, Mn und Bi die reaktionsgesprühten Proben bereits α -Werte bis 32 erreichen. Die Varistorfeldstärken liegen ziemlich hoch und sinken bei höheren Sintertemperaturen rasch durch beginnendes anomales Kornwachstum. Solange eine gemischte Korngröße in den Proben vorliegt, ist anzunehmen, daß dies die elektrischen Eigenschaften negativ beeinflußt. Wenn die Riesenkörner ungleichmäßig verteilt sind, entstehen im Varistor Bezirke, mit wenigen, hintereinanderliegenden Korngrenzen und es bilden sich bevorzugte Strompfade aus. Dies kann zur punktuellen

len Überlastung und damit zur Zerstörung des Varistors führen.

In kommerziellen Varistoren wird deshalb zur Verhinderung des anomalen Kornwachstums Antimon zugegeben. Antimon bildet mit Bi_2O_3 und ZnO die Pyrochlorphase, das Auftreten einer flüssigen Phase bei niedrigen Temperaturen wird verhindert. Bei der Zersetzung des Pyrochlors bei höheren Temperaturen bildet sich zwar flüssiges Bi_2O_3 , aber die gleichzeitig entstehende Spinellphase fixiert die Korngrenzen und verhindert starkes Kornwachstum.

Die α -Werte sind neben den Temperaturkoeffizienten T_k und Varistorfeldstärken in Tab. 5.5 aufgeführt. Die α -Werte liegen zwischen 10 und 32, wobei die N-Proben durchweg höhere α -Werte aufweisen als die entsprechenden konventionell präparierten Proben. Die höchsten α -Werte werden von N-Proben mit dem geringsten Bi-Gehalt erreicht. Die anderen Änderungen der α -Werte sind nicht signifikant genug um Aussagen abzuleiten. Zum Vergleich: Einzinger /13/ erreicht bei einer Sintertemperatur von 1200°C einen α -Wert von 22 bei der Zusammensetzung $\text{ZnO} + \text{Co}$, Mn (je 0,5 at%) und Bi (1 at%).

Die Temperaturkoeffizienten der Proben liegen zwischen -0,01 und -0,93 %/K. Als Beispiel für einen sehr guten Temperaturkoeffizienten (-0,03 %/K) und für einen weniger guten (-0,23 %/K) zeigt die Abb. 5.29 die Kennlinien zweier Proben. Im logarithmischen Maßstab ist die Feldstärke gegen die Stromdichte aufgetragen, der Knick in den Kurven bei einer Stromdichte von 1 mA ist auf das Umschalten von Gleichspannungsmessung auf Impulsmessung zurückzuführen. Die gestrichelte Kennlinie wurde bei 115°C gemessen. Bei einem schlechten T_k ist ein deutlicher Anstieg des Leckstromes erkennbar. Die Temperaturkoeffizienten der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}$ nehmen mit steigender Sintertemperatur ab, ebenso mit zunehmendem Bi-Gehalt. Zwischen den chemisch und konventionell präparierten Proben kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, da die kleinen Unterschiede aufgrund der Meßwertstreuung nicht überbewertet werden sollten.

Tab. 5.5 Varistorfeldstärken, Temperaturkoeffizienten und α -Werte der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{CoMnBi}_x$ ($x = 0,5; 1,0; 1,6; 2,0 \text{ at\%}$)

Sinter- temperatur	ZnO + Co Mn Bi(0.5 at%)				ZnO + Co Mn Bi(1.0 at%)			
	Nitrat		konventionell		Nitrat		konventionell	
	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)
850°C	1450	-0,45	-	-	-0,95	21	600	-0,93
900°C	1200	-0,80	22	400	-0,85	16	230	-0,30
950°C	650	-0,12	32	220	-0,75	15	180	-0,30
1000°C	400	-0,45	27	170	-0,30	15	140	-0,05
Sinter- temperatur	ZnO + Co Mn Bi(1.6 at%)				ZnO + Co Mn Bi(2.0 at%)			
	Nitrat		konventionell		Nitrat		konventionell	
	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)	E_v (V/mm) (1mA)	Tk (%/K) (20 μ A, 115°C)
850°C	800	-0,32	-	500	-0,13	-	400	-0,18
900°C	380	-0,40	19	180	-0,30	14	155	-0,04
950°C	200	-0,18	19	160	-0,20	19	120	-0,14
1000°C	150	-0,06	20	120	-0,04	18	120	-0,08

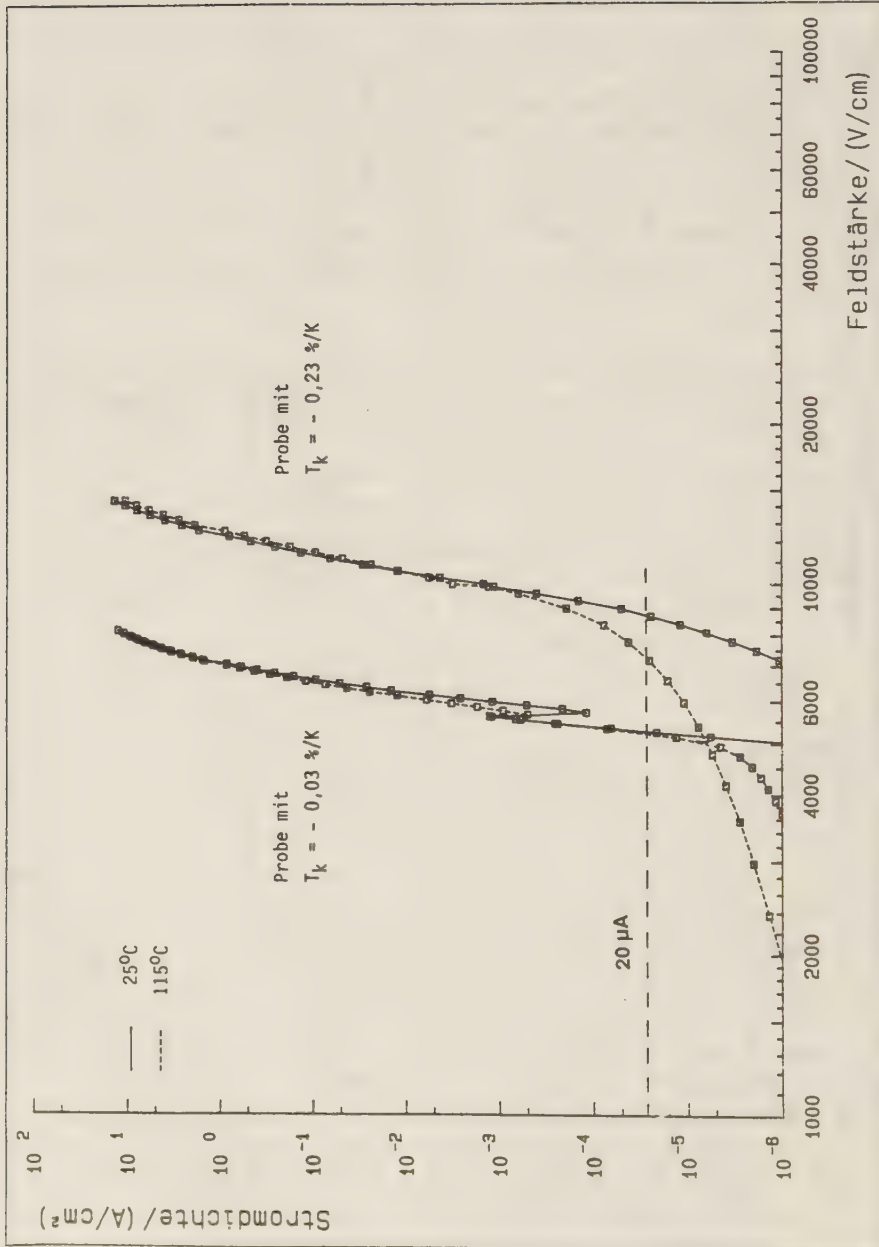


Abb. 5.29 Veränderung der U/I-Kennlinie bei unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten

c) 5-Stoffzusammensetzung

In der 5-Stoffzusammensetzung sind die für einen Varistor wichtigsten Dotierungen enthalten. Es sollte somit ein ausgeprägter Varistoreffekt auftreten. Da das Gefüge der reaktionsgesprühten Proben homogener als das der konventionell präparierten Proben ist, werden für die reaktionsgesprühten Proben bessere elektrische Eigenschaften erwartet.

Es wurde die Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$ untersucht. Abb. 5.30 zeigt die E/J -Kennlinien von chemisch und konventionell präparierten Proben, die bei 900 und 1050°C gesintert wurden. Von einem guten Varistor erwartet man eine möglichst steile Kennlinie über einen möglichst weiten Stromdichtebereich. Die reaktionsgesprühten Proben erfüllen diese Anforderungen weit besser als die konventionell präparierten Proben. Die bei 900°C gesinterten Proben haben in etwa das gleiche Leckstromverhalten, aber bei einer Stromdichte von über 5 mA nimmt die Steilheit der Kennlinie der konventionell präparierten Probe deutlich ab. Dies deutet auf einen progressiv zunehmenden Widerstand der ZnO -Körner hin. Die α -Berechnung über 6 Dekaden ist hier aufgrund der Beschränkung des Meßbereichs nicht möglich. Die Kennlinien der bei 1050°C gesinterten Proben sind aufgrund der größeren Körner zu kleineren Feldstärken verschoben. Die Kennlinie der konventionell präparierten Probe ist bereits bei niedrigen Stromdichten flacher, es fließen also höhere Leckströme in dieser Probe.

Analog zu Tab. 5.5 gibt Tab. 5.6 einen Überblick über die Varistorfeldstärken, Temperaturkoeffizienten und α -Werte der Proben der 5-Stoffzusammensetzung ($\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi},\text{Sb}$), die bei Temperaturen zwischen 900 und 1200°C gesintert wurden. Auffallend ist im Gegensatz zu der Zusammensetzung ohne Antimon, daß die Varistorfeldstärken der unterschiedlich präparierten Proben sehr ähnlich sind. Da hier bei allen Proben die Korngröße durch die kornwachstumshemmenden Spinellkörner bestimmt wird, sind die Korngrößen in etwa gleich (Kap. 5.1.3).

Die Varistorfeldstärke fällt mit steigender Sintertempera-

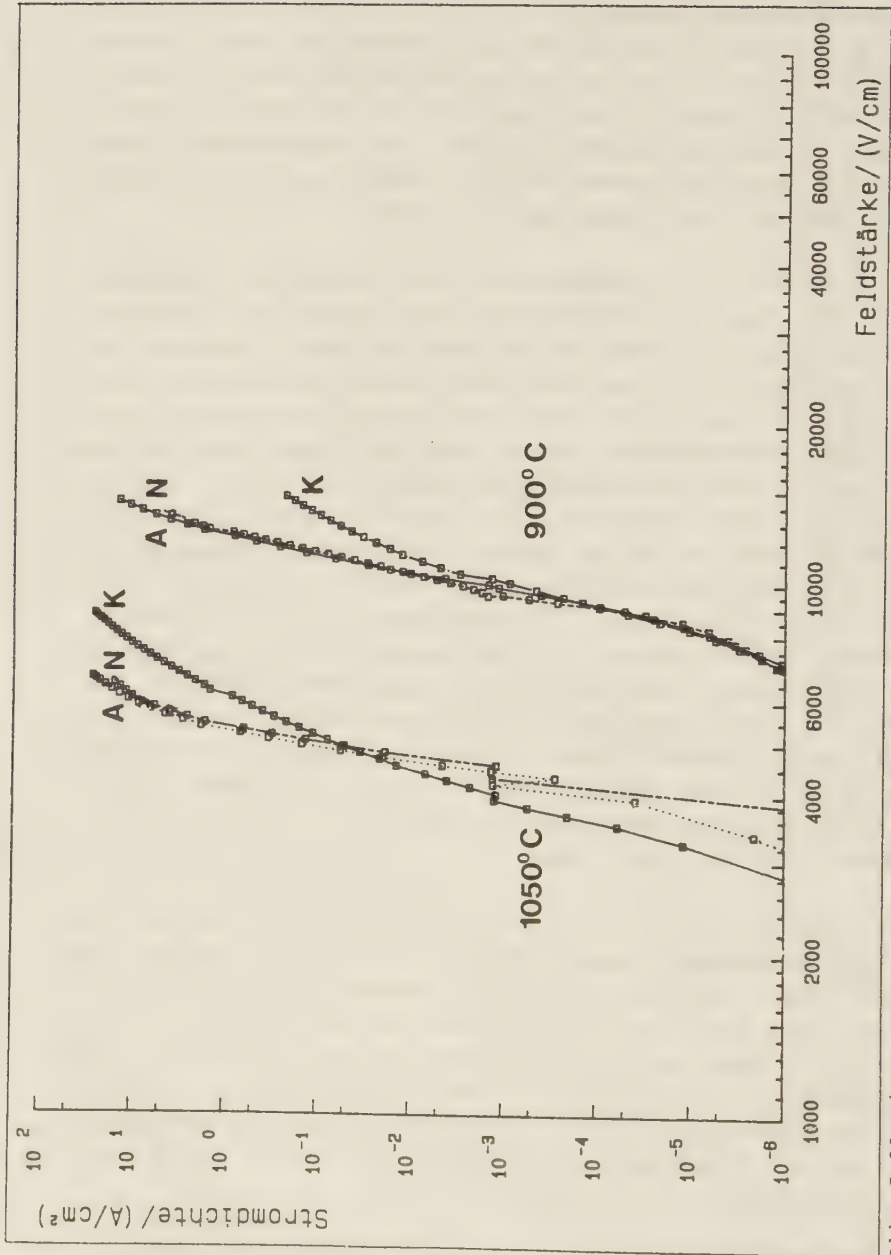


Abb. 5.30 E/J-Kennlinie von Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{CoMnBiSb}$, gesintert bei 900 und 1050°C ; (A: aus Acetaten; N: aus Nitraten; K: konv. präp.)

Tab. 5.6 Varistorfeldstärken, Temperaturkoeffizienten und α -Werte von Proben der Zusammensetzung ZnO+CoMnBiSb, gesintert bei verschiedenen Temperaturen

Sinter-temp.	Acetate		Nitrate		konventionell	
	E_v (V/mm) (1mA)	Tk(°/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)	E_v (V/mm) (1mA)	Tk(°/K) (20 μ A, 115°C)	α (10 μ A, 10A)
900°C	1000	-0,22	26	1000	-0,43	27
950°C	700	-0,15	28	700	-0,11	22
1000°C	550	-0,04	34	550	-0,06	34
1050°C	400	-0,03	30	400	-0,08	30
1100°C	300	-0,10	34	320	-0,20	29
1200°C	240	-	34	230	-	28
				1000	-0,23	n.b.
				700	-0,20	18
				600	-0,03	n.b.
				400	-0,20	16
				250	-0,07	20
				180	-	16

n.b. nicht berechnet

tur von 1000 V/mm auf 180 V/mm. Kommerzielle Energievaristoren haben laut Datenblatt /111/ eine maximale Varistorfeldstärke von etwa 200 V/mm. Sie werden bei Temperaturen um 1200°C gesintert, d. h. ihre E_v stimmt gut mit den konventionell präparierten Proben der 5-Stoffzusammensetzung überein.

Die α -Werte für die chemisch präparierten Proben liegen zwischen 22 und 34; sie sind für die A-Proben entweder ebenso groß oder größer als bei den N-Proben. Für die A-Proben deutet sich die Tendenz an, daß die α -Werte mit steigender Sintertemperatur größer werden. Die konventionell präparierten Proben dagegen erreichen nur α -Werte bis 20 und sind damit nur wenig besser als die Proben der konventionell präparierten Zusammensetzung ohne Antimon. Die α -Werte der kommerziellen Varistoren liegen laut Datenblatt /111/ zwischen 30 und 40.

Die Temperaturkoeffizienten der Proben liegen zwischen -0,03 und -0,43 %/K. Die Werte zeigen ein Minimum bei der Sintertemperatur von 1000°C unabhängig von der Herstellungsmethode. Auch bei den anderen Sintertemperaturen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Herstellungsmethoden erkennbar.

Die Varistorfeldstärke ist bei den drei Probentypen in etwa gleich, da das Kornwachstum bei dieser Zusammensetzung sehr stark von der Dotierung Antimon beeinflusst wird. Aber in der Steilheit der Kennlinie sind die reaktionsgesprühten Proben deutlich besser als die konventionell präparierten Proben. Eine Ursache für die höhere Steilheit der reaktionsgesprühten Proben könnte ein gleichmäßigeres Gefüge ohne viele Inhomogenitäten sein. Ein sensibler Indikator für die Güte eines Gefüges ist das Energieabsorptionsvermögen, das in Kap. 5.2.2 untersucht wird.

5.2.1.2. Einfluß der Haltezeit auf die elektrischen Eigenschaften

Bei kommerziellen Varistoren wird durch Variation der Haltezeit die Varistorspannung eingestellt. Durch längeres Sintern werden die Körner größer und die Ansprechspannung sinkt. Eine längere Haltezeit darf aber die anderen Varistoreigenschaften nicht negativ beeinflussen. Als Beispiel für den Einfluß der Haltezeit auf die Varistorfeldstärke, den Temperaturkoeffizienten und die Steilheit wurden bei der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ Proben bei 900°C zwanzig Stunden statt der üblichen zwei Stunden gesintert. Die Ergebnisse zeigt Tab. 5.7.

Tab. 5.7 Varistorfeldstärken, Temperaturkoeffizienten und α -Werte der bei 900°C gesinterten $\text{ZnO}+\text{Co,Mn,Bi,Sb}$ -Proben bei unterschiedlicher Haltezeit

Haltezeit	Acetat			Nitrat			konv. präp.		
	E_v V/mm	T_k %/K	α +	E_v V/mm	T_k %/K	α +	E_v V/mm	T_k %/K	α +
2 h	1000	-0,22	26	1000	-0,43	27	1000	-0,23	21
20 h	650	-0,21	32	670	-0,07	27	790	-0,28	14

+ : α zwischen 10^{-5} und 10 A/cm^2 berechnet

* : α zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ berechnet

Durch die längere Haltezeit nimmt bei allen Proben die Varistorfeldstärke ab, wobei die Abnahme bei den reaktionsgesprühten Proben stärker ist als bei den konventionell präparierten Proben. Der Temperaturkoeffizient bleibt gleich oder er verbessert sich. Der α -Wert bleibt bei den reaktionsgesprühten Proben gleich oder er verbessert sich bei einer längeren Haltezeit, während er sich bei den konventionell präparierten Proben verschlechtert.

Durch Variation der Haltezeit kann über die Korngröße die gewünschte Varistorfeldstärke eingestellt werden, wobei bei den reaktionsgesprühten Proben im Gegensatz zu den konventionell präparierten Proben sich die anderen Kenngrößen nicht verschlechtern. Zudem reagieren die reaktionsgesprühten Proben mit einer stärkeren Abnahme der E_v , d.h. die gewünschte E_v wird schneller erreicht als bei den konventionell präparierten Proben.

5.2.2. Messung des Energieabsorptionsverhaltens

Ein wichtiger Abschnitt der Varistorprüfung ist die Belastung mit rechteckförmigen Stoßströmen, die innere Überspannungen, die in einem Stromnetz auftreten können, simulieren sollen. Bei der Ableitung eines Stromstoßes werden in einem Varistor sehr große elektrische Verluste umgesetzt. Die Verluste sind von der Amplitude des Stromes und der Impulsdauer abhängig. In der Praxis darf das Energieabsorptionsvermögen des Varistors auch dann nicht überschritten werden, wenn mehrere Stromimpulse innerhalb kurzer Zeit aufeinander folgen.

Die Proben der Zusammensetzung $ZnO+Co,Mn,Bi,Sb$ wurden am 2 ms-Meßplatz (Kap. 3.7.3) gemessen und das Energieabsorptionsvermögen nach Gl. (3.7) errechnet. Tab. 5.8 zeigt die Werte für das Energieabsorptionsvermögen der A- und N-Proben und der konventionell präparierten Proben, die bei Temperaturen zwischen 950 und 1200°C je zwei Stunden gesintert worden waren. Es wurden mindestens je drei Proben gemessen. Wenn das Energieabsorptionsvermögen der einzelnen Proben sehr unterschiedlich war, wurde kein Mittelwert gebildet, sondern es wurden die Grenzwerte angegeben.

Das Energieabsorptionsvermögen der reaktionsgesprühten Proben, besonders der A-Proben, ist deutlich höher als das der konventionell präparierten Probe. Zum Teil liegen die Werte höher als für einen kommerziellen, d. h. einen optimierten Varistor ähnlicher Geometrie, wie z. B. den SIOV-S07K230, für den

Tab. 5.8 Energieabsorptionsvermögen von Proben der Zusammensetzung ZnO+Co,Mn,Bi,Sb

Sintertemperatur	Energieabsorption (J/cm ³)		
	Acetat	Nitrat	konventionell
950°C	550 - 1000	100 - 400	60
1000°C	300	150	50
1050°C	200 - 400	200	20
1100°C	700 - 1000	200	20-100
1200°C	900 - 1200	100 - 500	100-300

laut Datenblatt /111/ ein Energieabsorptionsvermögen von mindestens 400 J/cm³ garantiert wird.

Für ein gutes Energieabsorptionsvermögen ist ein gleichmäßiges Gefüge ohne große Fehler erforderlich. Am besten ist ein Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung, ohne oder mit nur wenig Poren und einer gleichmäßigen Verteilung der varistorinakten Bereiche. Durch Unregelmäßigkeiten im Gefüge bilden sich bevorzugte Strompfade mit hohen Stromdichten aus. Der Varistor wird dadurch sehr schnell zerstört, wobei er entweder in mehrere Teile zersprengt werden kann oder sich ein Schmelzkanal bildet. Die Art der Zerstörung bei Inhomogenitäten im Gefüge hängt hauptsächlich von der Impulsdauer ab /108/. Die bei kurzen Impulsen ($<10^{-4}$ s) freigesetzte Energie bewirkt eine starke Erwärmung der Strompfade. In dieser kurzen Zeit kann die Wärme auf die umliegenden Bereiche nicht so schnell verteilt werden. Der große Temperaturgradient führt zu mechanischen Spannungen und damit zum Zerschlagen des Varistors. Ist die Pulsdauer län-

ger ($>10^{-4}$ s), wie bei der 2 ms-Messung, so schmilzt das Bi_2O_3 in den Strompfaden auf. Dadurch werden die Potentialbarrieren an den Korngrenzen zerstört, d. h. die Keramik wird an diesen Stellen leitfähiger. Dies führt zu weiterer Erhitzung und durch Aufschmelzen der ZnO-Körner zur endgültigen Zerstörung des Varistors.

Die ungleichmäßige Wärmeverteilung infolge der Inhomogenität des Gefüges kann sichtbar gemacht werden, indem die Wärmestrahlung des Varistors nach einem Stromimpuls mit einer IR-Kamera aufgezeichnet wird. Amiji et al. /109/ fanden, daß der Bereich, in dem später das Loch entsteht, vorher wesentlich heißer war als die Umgebung, also eine erhöhte Stromdichte vorgelegen haben muß. In diesem Bereich werden sehr große Spinellkörner gefunden und Amiji et al. folgerten, daß große oder ungleichmäßig verteilte Spinellkörner das Kornwachstum der ZnO-Körner nicht mehr richtig kontrollieren können und so ein ungleichmäßiges ZnO-Kornwachstum auftritt. Diese Inhomogenität führt dann zur erhöhten Stromdichte. Eine homogene Verteilung der Dotierungskomponenten ist also von entscheidender Bedeutung für das Entstehen eines homogenen Gefüges. Diese ist bei den reaktionsgesprühten Proben gegeben.

Das höhere Energieabsorptionsvermögen der reaktionsgesprühten Proben ist also ein Indiz dafür, daß diese Proben auch das gleichmäßigere Gefüge besitzen. Außerdem ist es für die Praxis bemerkenswert, daß die reaktionsgesprühten Proben trotz des feinkörnigen Gefüges bei Varistorfeldstärken bis zu 1000 V/mm ein hohes Energieabsorptionsvermögen besitzen. Die kommerziellen Varistoren erreichen nur Varistorfeldstärken bis 200 V/mm. Bei gleichem Volumen muß daher der kommerzielle Varistor nur ein Fünftel der Energie umsetzen.

Einen Eindruck, welche Energien in einer Varistorprobe mit hohem Energieabsorptionsvermögen umgesetzt werden, gibt Abb. 5.31. Sie zeigt das Gefüge einer durch die 2 ms-Messung zerstörten Probe. Durch die auftretenden mechanischen Spannungen entstehen in den Körnern parallel zu den Korngrenzen lamellen-

artige Risse. Der Zusammenhalt zwischen den Körnern ist soweit zerstört, daß bei der Gefügeanschliffpräparation einzelne Körner oder -bruchstücke leicht herausfallen.

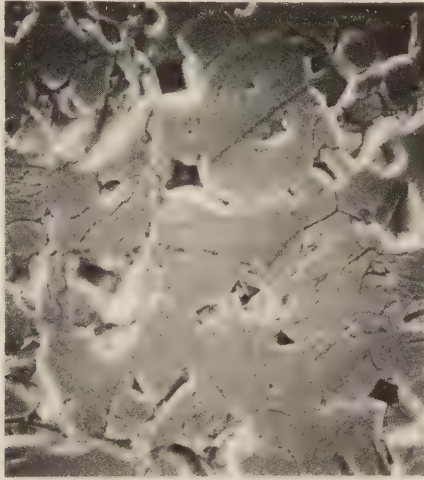


Abb. 5.31 Gefügebild einer zerstörten Probe ($\longleftrightarrow$ 10 μ m)

5.2.3. Langzeitverhalten

Varistoren sollen im Betrieb eine Lebensdauer bis zu mehreren Jahrzehnten besitzen. Das Langzeitverhalten von Varistoren wird mit verschiedenen zeitraffenden Prüfmethoden simuliert. In der vorliegenden Arbeit wurde, um einen ersten Eindruck zu gewinnen, nur die Untersuchung bei einer erhöhten Spannungs- und Temperaturbeanspruchung durchgeführt.

Ein Varistor ist verschiedensten Einflüssen, wie z. B. Temperatur, Temperaturgradienten, Stromimpulsen, Betriebsspannung, Atmosphäre, Feuchtigkeit, usw. ausgesetzt, die die elektrischen Kenngrößen beeinflussen. Zu diesem für die Anwendung wichtigen Thema existieren inzwischen viele Untersuchungen /z. B. 112, 113, 114/. Am Degradationsmeßplatz (Kap. 3.7.4) wurden reaktionsgesprühten und konventionell präparierte Proben der Zusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co}, \text{Mn}, \text{Bi}, \text{Sb}$ getestet, die bei 1000°C gesintert worden waren. Es wurde die Abhängigkeit des aufgenommenen Stromes und der Leistung bei 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung und einer Temperatur von 115°C als Funktion der Zeit (Degradation) gemessen.

Die aufgenommene Leistung wurde entsprechend Abb. 2.5 gegen $\sqrt{\text{Zeit}}$ aufgetragen und a aus der Steigung ermittelt. Für die reaktionsgesprühten Proben wurden a -Werte von 0,01 - 0,04 $\text{W}/\sqrt{\text{h}}$ ermittelt. Für kommerzielle ungetemperte Varistoren liegen die a -Werte zwischen 0,02 und 0,05 $\text{W}/\sqrt{\text{h}}$, d. h. die reaktionsgesprühten Proben liegen sehr gut. Bei den konventionell präparierten Proben dagegen stieg die Leistungsaufnahme bereits innerhalb weniger Stunden so stark an, daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Auch hier zeigen sich also deutlich die besseren Eigenschaften der reaktionsgesprühten Proben. Die reaktionsgesprühten Proben verhalten sich wie kommerzielle, ungetemperte Varistoren, was umso bemerkenswerter ist, weil es sich um Modellsysteme handelt, die nicht im Hinblick auf diese Eigenschaften optimiert sind.

5.2.4. Diskussion

Bei den 2-Stoffsystemen wurde mit den Dotierungen Wismut oder Antimon ein schwach nichtlineares Verhalten erwartet und auch gefunden. Nur mit Kobalt oder Mangan dotierte Proben zeigen lineares Verhalten, wobei die Leitfähigkeit dieser Proben den Literaturdaten entspricht. Bei den 2-Stoffsystemen ist kein deutlicher Unterschied zwischen den reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben festzustellen.

Auch bei der 4-Stoffzusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Sb}$ wurde nur ein schwach nichtlineares Verhalten erwartet, das die Proben auch zeigen. Es treten kaum Unterschiede zwischen reaktionsgesprühten und konventionell präparierten Proben auf. Die Varistorfeldstärke der reaktionsgesprühten Proben ist allerdings höher. Dies ist konsistent mit der kleineren Korngröße dieser Proben. Die α -Werte liegen zwischen 3 und 4, was mit Literaturdaten in Einklang steht. Aufgrund der niedrigen α -Werte wurden keine weiteren elektrischen Messungen an dieser Zusammensetzung durchgeführt.

Die 4-Stoffzusammensetzung $\text{ZnO}+\text{Co},\text{Mn},\text{Bi}$ zeigt dagegen schon einen deutlichen Varistoreffekt. Bei dieser Zusammensetzung wurde das elektrische Verhalten in Abhängigkeit vom Bi-Gehalt untersucht. Die N-Proben zeigen α -Werte bis 32 bei einer Varistorfeldstärke bis 1450 V/mm. Die konventionell präparierten Proben dagegen erreichen nur α -Werte bis 19 und eine maximale Feldstärke von 600 V/mm. Die α -Werte sind abhängig vom Bi-Gehalt, wobei bei den N-Proben ein niedriger Bi-Gehalt die besseren Ergebnisse liefert. Die Unterschiede in den Varistorfeldstärken sind konsistent mit dem Gang der Korngrößen. Die höheren α -Werte der reaktionsgesprühten Proben sind auf die bessere Gefügeausbildung zurückzuführen, da bei den reaktionsgesprühten Proben das anomale Kornwachstum erst bei höheren Temperaturen einsetzt.

Aufgrund des homogenen Gefüges wurden bei dem 5-Stoffsystem für die reaktionsgesprühten Proben die besseren elektri-

schen Eigenschaften erwartet. Die reaktionsgesprühten Proben zeigen α -Werte bis 34, während die konventionell präparierten Proben nur α -Werte bis 20 aufweisen, d.h. die reaktionsgesprühten Proben, vor allem die aus Acetaten hergestellten Proben, sind deutlich besser. Die Varistorfeldstärke ist bei gegebener Sintertemperatur für alle drei Probentypen ähnlich. Dies stimmt mit den Korngrößen überein, die bei dieser Zusammensetzung von der kornwachstumshemmenden Dotierung Antimon bestimmt werden. Besonders bei dem Energieabsorptionsvermögen, das einen sensiblen Indikator für Inhomogenitäten im Gefüge darstellt, schneiden die reaktionsgesprühten Proben deutlich besser ab als die konventionell präparierten Vergleichsproben. Sie erreichen sogar Werte, die für optimierte, kommerzielle Varistoren garantiert werden. Dies ist umso bemerkenswerter, als es sich bei den Proben um Modellsysteme handelt, die nur vier Dotierungen enthalten und nicht optimiert sind. Die Einstellung der Varistorfeldstärke über die Veränderung der Sinterdauer ist bei den reaktionsgesprühten Proben ohne Verschlechterung der sonstigen elektrischen Eigenschaften möglich. Auch hier sind die reaktionsgesprühten Proben besser als die konventionell präparierten Vergleichsproben. Das Degradationsverhalten der reaktionsgesprühten Proben entspricht dem von ungetemperten kommerziellen Varistoren, während die konventionell präparierten Proben sehr schnell degradieren, d. h. auch hier sind die reaktionsgesprühten Proben den konventionell präparierten überlegen.

Insgesamt läßt sich also sagen, daß bei dem System mit vier Dotierungen, die reaktionsgesprühten Proben sehr gute elektrische Werte aufweisen und zum Teil sogar die Werte für optimierte, kommerzielle Varistoren erreichen. Damit werden die zu Beginn der Arbeit gehegten Erwartungen bei weitem übertroffen. Es war nicht anzunehmen, daß mit Modellsystemen auf Anhieb die Werte von kommerziellen Varistoren erreicht werden. Die besseren elektrischen Eigenschaften der reaktionsgesprühten Proben sind auf ihr gleichmäßiges Gefüge zurückzuführen, das durch die homogen dotierten Ausgangspulver und die unterschiedliche Gefügeentwicklung (s. Kap. 5.1) erhalten wird.

6. SCHLUSSBETRACHTUNGEN

In der vorliegenden Arbeit gelang es zu zeigen, daß durch das gewählte Reaktionssprüh-Verfahren Pulver erhalten werden, die nach einer Calcination bei 600°C und anschließender Mahlung folgende Eigenschaften aufweisen: Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt zwischen 2 und 5 μm , wobei die Werte für die spezifische Oberfläche zwischen 5 und 40 m^2/g liegen, abhängig von dem verwendeten Lösungsmittelsystem. Die Pulver sind mikrokristallin und weisen nach der Calcination kaum noch Gitterspannungen auf. Durch das Herstellungsverfahren werden keine spezifischen Verunreinigungen in die Pulver eingebracht. Diese Eigenschaften werden auch bei Mischungen mit bis zu vier Dotierungen erhalten. Die zugesetzten Dotierungen sind homogen verteilt, wobei sie entweder in das ZnO-Gitter eingebaut werden oder als neue, fein verteilte Phasen neben dem ZnO vorliegen.

Die homogene Dotierungsverteilung und der veränderte Phasenbestand gegenüber konventionell gemischten Proben derselben Zusammensetzung bewirken Unterschiede im Sinterverhalten und in der Gefügeentwicklung. Die varistorrelevante Zusammensetzung mit den Dotierungen Co, Mn, Bi und Sb zeigt bei den reaktionsgesprühten Proben einen sehr frühen Sinterbeginn und eine schnelle Verdichtung. Ursache dafür ist die bei niedrigen Temperaturen sich bildende Flüssigphase. Da gleichzeitig auch die Spinellphase vorliegt, die das Kornwachstum kontrolliert, tritt kein anomales Kornwachstum auf, was die elektrischen Eigenschaften negativ beeinflussen würde. Die homogene Dotierungsverteilung bewirkt bei den reaktionsgesprühten Proben die Ausbildung eines gleichmäßigen Gefüges mit einer homogenen Verteilung der verschiedenen Phasen. Die Proben sintern bei Temperaturen dicht, die etwa 200 - 300° niedriger liegen als für die konventionell präparierten Vergleichsproben.

Die reaktionsgesprühten Proben des Modellsystems mit den Dotierungen Co, Mn, Bi und Sb weisen ein stark nichtlineares Verhalten, ein hohes Energieabsorptionsvermögen bei gleichzeitig großen Varistorfeldstärken und ein gutes Degradationsver-

halten auf. Die hier untersuchten elektrischen Eigenschaften des reaktionsgesprühten Modellsystems sind bereits vergleichbar mit optimierten kommerziellen Varistoren. Diese Ergebnisse rechtfertigen eine Varistorherstellung aus reaktionsgesprühten Pulvern im halbtechnischen Maßstab. Mit der vorliegenden Arbeit wurden die Grundvoraussetzungen dazu geschaffen. Die guten elektrischen Eigenschaften des Modellsystems zeigen weiterhin, daß nicht unbedingt bis zu 10 verschiedene Dotierungen notwendig sind, um gute elektrische Eigenschaften zu erzielen. In Zukunft sollte nicht, wie es bis jetzt häufig der Fall war, die chemische Zusammensetzung der wichtigste Entwicklungsparameter sein. Die Forschungsarbeiten sollten sich auf die Verbesserung oder Entwicklung von anderen Verfahren konzentrieren, die die Gefügeeigenschaften verbessern.

Für die konventionelle Varistorproduktion könnten sich Verbesserungen aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit dadurch ergeben, daß die Dotierung Antimon in Form der Spinellphase zugegeben wird. Bei den reaktionsgesprühten Proben hat sich a) das Vorliegen der flüssigen Phase bei niedrigen Temperaturen und b) die gleichzeitige Anwesenheit der Spinellphase sehr positiv auf das Sinterverhalten und die Gefügeentwicklung ausgewirkt. Die Spinellphase ließe sich chemisch, z. B. durch Reaktionssprühen präparieren. Sie müßte aber möglichst gleichmäßig verteilt werden, um anomales Kornwachstum zu verhindern. Der Größenbereich der Spinellkörner sollte dabei zwischen 1 - 2 μm liegen, damit sie ihre Rolle als Kornwachstumshemmer erfüllen können.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionssprüh-Verfahren erfolgreich für das Varistorsystem eingesetzt. Es sollte aber auch überall dort Fortschritte bringen, wo ein gleichmäßiges Gefüge und eventuell mehrere Dotierungen erwünscht sind.

7. LITERATUR

- /1/ Matsuoka M., Jpn. J. Appl. Phys. 10(6) 1971, 736-746
- /2/ Inada M., Jpn. J. Appl. Phys. 17(1) 1978, 1-10
- /3/ Wong J., J. Am Ceram. Soc. 57(8) 1974, 357-359
- /4/ Santhanam A. T., Gupta T. K., Carlson W. G., J. Appl. Phys. 50(2) 1979, 852-859
- /5/ Eda K., in: Grain Boundaries in Semiconductor, H. J. Leamy, G.E. Pike ed. New York: North-Holland 1982, 381-392
- /6/ Olsson E., Falk L. K. L., Dunlop G. L., J. Mater. Sci. 20, 1985, 4091-4098
- /7/ Asokan T., Iyengar G. N. K., Nagabhushana G. R., J. Mater. Sci. 22, 1987, 2229-2236
- /8/ Cerva H., Russwurm W., J. Am. Ceram. Soc. 71(7) 1988, 522-530
- /9/ Trontelj M., Kolar D., Krasevec V., Adv. Ceram. 7, 1983, 107-116
- /10/ Eda K., Inada M., Matsuoka M., J. Appl. Phys. 54, 1983, 1095-1099
- /11/ Mukae K., Tsuda K., Nagasawa I., Jpn. J. Appl. Phys. 16, 1977, 1361-1368
- /12/ Einzinger R., Ber. Dt. Keram. Ges. 52(7) 1975, 244-246
- /13/ Einzinger R., "Nichtlineare elektrische Leitfähigkeit von dotierter Zinkoxid-Keramik", Dissertation, Technische Universität München 1982
- /14/ Rußwurm W., "Strukturelle und elektrische Eigenschaften von ZnO-Varistorkeramik und deren Bi₂O₃-haltigen Nebenphasen", Dissertation, Universität Regensburg 1987
- /15/ Simmons J. G., J. Appl. Phys. 34, 1963, 1793
- /16/ Kosman M. S., Pettsold E. G., Leningrad. Gosudarst. Pedagog. Inst. Uchenije Zapisky, 207, 1961, 191-197
- /17/ Levinson L. M., Philipp H. R., Appl. Phys. Lett. 24(2) 1974, 75-76
- /18/ Levinson L. M., Philipp H. R., J. Appl. Phys. 46(3) 1975, 1332-1341
- /19/ Kemenade J. T. C. van, Eijnthoven R. K., J. Appl. Phys. 50(2) 1979, 938-941
- /20/ Klein H. P., Strässler S., Ber. Dt. Keram. Ges. 52(7) 1975, 243
- /21/ Morris W. G., J. Vac. Sci. Technol. 13(4) 1976, 926-931
- /22/ Clarke D. R., J. Appl. Phys. 49(4) 1978, 2407-2411
- /23/ Clarke D. R., J. Appl. Phys. 50(11) 1979, 6829-6832
- /24/ Ziegler E., Helbig R., Phys. in u. Zeit 6, 1986, 171-177

- /25/ Chiang Y. M., Kingery W. D., Levinson L. M., J. Appl. Phys. 53(3) 1982, 1765-1768
- /26/ Sze S. M., Physics of Semiconductor Devices, 111, Wiley & Sons, New York, 1969
- /27/ Pike G. E., Seager C. H., J. Appl. Phys. 50, 1979, 3414-3422
- /28/ Eda K., J. Appl. Phys. 49(5) 1978, 2964-2972
- /29/ Fix M., Soln J., Appl. Phys. Lett. 26(9) 1975, 519-521
- /30/ Johnson D. W., Jr., Am. Ceram. Soc. Bull. 60(2) 1981, 221-224, 243
- /31/ Roy R., Int. J. of Powder Metallurgy 6(1) 1974, 25-28
- /32/ Sproson D. W., Messing G. L., Adv. in Ceramics 21, 1987, 99-107
- /33/ Ruthner M. J., Richter H. G., Steiner I. L., Ferrites: Proc. of the Int. Conference 1970 Japan, 75-78
- /34/ Vogel E. M., Johnson D. W., Jr., Yan M. F., Am. Ceram. Soc. Bull. 60(4) 1981, 494-496, 500
- /35/ Roy D. M., Neurgaonkar R. R., O'Hollaran T. P., Roy R., Am. Ceram. Soc. Bull. 56(11) 1977, 1023-1024
- /36/ Johnson D. W., Jr., Gallagher P. K., in: Ceramic Processing before Firing, Ed. by G. Y. Onoda, Jr., L. L. Hench, Wiley & Sons, New York 1978, 125-139
- /37/ Roehrig F. K., Wright T. R., J. Vac. Sci. Technol. 9(6) 1972, 1368-1372
- /38/ Van de Graff M. A. G., Van Dijk, T., De Jongh M. A., Burggraaf A. J., in: Science of Ceramics 9, Ed. by K. J. de Vries, The Netherlands 1977, 75-83
- /39/ Döll G., Förste L., Stellenberger K., Hermsd. Techn. Mitt. 22, 1968, 698-716
- /40/ Goldman A., Laing A. M., J. Phys. (Paris), Colloq. 1977 No.1, 297-301
- /41/ Murata M., Wakino K., Tanaka K., Hamakawa Y., Mater. Res. Bull. 11, 1976, 323-328
- /42/ Jaeger R. E., Miller T. J., Am. Ceram. Soc. Bull. 53(12) 1974, 855-859
- /43/ Hermans M. E. A., Powder Metall. Int. 5(3) 1973, 137-140
- /44/ Holmgren J. D., Gibson J. O., Sheer C., J. Electrochem. Soc. 111(3) 1964, 362-369
- /45/ Ramsay J. D. F., Avery R. G., J. Mater. Sci. 9, 1974, 1681-1695
- /46/ Canteloup J., Mocellin A., J. Mater. Sci. 11, 1976, 2352-2354
- /47/ DePous-Batelle O., Ceram. Inf. 13(143) 1978, 283-292

- /48/ Boecker W., Hausner H., Ber. Dtsch. Keram. Ges. 55(4) 1978, 233-237
- /49/ Canteloup J., Mocellin A., in: Special Ceramics 5, Ed. by P. Popper, British Ceramics Research Association, Stoke-on-Trent England 1972, 209-222
- /50/ Kuhn W. E. in: Fine Particles, 2nd Int. Conf. Ed. by W. E. Kuhn, Electrochemical Society, Princeton N. J. 1974, 81-94
- /51/ Young D. A., Decomposition of Solids, Pergamon, New York, 1966
- /52/ Lauf R. J., Bond W. D., Am. Ceram. Soc. Bull. 62(2) 1984, 278-281
- /53/ Hohenberger G., Tomandl G., Vortrag, DKG-Jahrestagung 18.-20. Oktober 1988, München
- /54/ Dosch R. G., Tuttle B. A., Brooks R. A., J. Mater. Res. 1(1) 1986, 90-99
- /55/ Sonder E., Quinby T. C., Kinser D. L., Am. Ceram Soc. Bull. 65(4) 1986, 665-668
- /56/ Kanai H., Takahashi T., Imai M., Furukawa O., Endo H., Hirao O., Hayashi M., US Patent 4,540,971 v. 10. 9. 1985
- /57/ Matsuoka M., Proc. Int. Ion Eng. Congr. ISIAT'83 & IPAT'83, Kyoto 1983, 1023-1028
- /58/ Eda K., Eguchi H., Okinaka H., Matsuoka M., Jpn. J. Appl. Phys. 22(1) 1983, 202
- /59/ Kuczynski G. C., Trans. AIME 185, 1949, 169
- /60/ Kingery W. D., J. Appl. Phys. 30(3) 1959, 301-306
- /61/ Coble R. L., J. Am. Ceram. Soc. 41, 1958, 56
- /62/ Johnson D. L., Cutler I. B., J. Am. Ceram. Soc. 46(11) 1963, 541-545
- /63/ Oel H. J., "Sintern und Kristallwachstum am Beispiel höchstschmelzender Oxide", Habilitationsschrift, Universität Würzburg 1963
- /64/ Coble R. L., J. Appl. Phys. 32, 1961, 787-799
- /65/ Burke J. E., in: Ceramic Microstructure, Ed. by R. M. Fullrath and J. A. Pask, John Wiley & Sons, Inc., New York 1968, 681-700
- /66/ Coble R. L., in: Ceramic Microstructure, Ed. by R. M. Fullrath and J. A. Pask, John Wiley & Sons, Inc., New York 1968, 658-680
- /67/ Salmang H., Scholze H., Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, 6. verb. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1982
- /68/ Lange F. F., J. Am. Ceram. Soc. 67, 1984, 83-89
- /69/ Petzow G., Huppmann W. J., Z. Metallkde. 67, 1976, 579-590

- /70/ Huppmann W. J., Petzow G., Mater. Sci. Res. 13, 1980, 189-201
- /71/ Ivers-Tiffee E., Seitz K., Patentanmeldung P 36 19 620.7 v. 11.6.1986
- /72/ Seitz K., "Herstellung und Eigenschaften von chemisch präparierten Modellsystemen für Varistorkeramik", Diplomarbeit Universität München 1985
- /73/ Ivers-Tiffee E., cfi 62(2) 1985, 76-79
- /74/ Schatt W. (Hrsg.) Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, 2. stark überarb. Aufl., Hüthig Verlag Heidelberg, 1986
- /75/ Göbel H. E., Adv. in X-Ray Anal. 25, 1982, 315-324
- /76/ Glocker R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1971
- /77/ Klug H. P., Alexander L. E., X-Ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons New York, 1974
- /78/ Programm "Spiral": Arbeitskreis Prof. G. Binsch, Institut für Organische Chemie, München
- /79/ Göbel H. E., Adv. in X-Ray Anal. 24, 1981, 187-195
- /80/ Klein A., Zeitschrift für Physik 188, 1965, 352-360
- /81/ Kingery W. D., Introduction to Ceramics, Wiley & Sons, New York 1976
- /82/ Onoda G. Y., Hench L. L., in: Ceramic Processing before Firing, John Wiley & Sons, New York 1978, 35-37
- /83/ Charlesworth D. H., Marshall W. R., Jr., A.I.Ch.E. Journal 6(1) 1960, 9-23
- /84/ Ivers-Tiffee E., Ferroelectrics 68, 1986, 99-108
- /85/ Yan M. F., Mat. Sci. and Eng. 48, 1981, 53-72
- /86/ Seitz K., Ivers-Tiffee E., Thomann H., Weiss A., in: High Tech Ceramics Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Amsterdam 1987, 1753-1762
- /87/ Analytical Chemistry Vol. 21(5) 1949, 645-646
- /88/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 32 Erg.band Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1956, 980
- /89/ Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 4/1 7. Aufl., Carl Winter's Universitätsbuchhandlung Heidelberg 1911, 69-73
- /90/ Sproson D. W., Messing G. L., Ceram. Int. 12, 1986, 3-7
- /91/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 32 Verlag Chemie GmbH Leipzig, Berlin, 1924, 149-151
- /92/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. 32 Erg.band Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1956, 987-988
- /93/ Seitz K., Ivers-Tiffee E., Thomann H., Weiss A., in: Science of Ceramics 14, Canterbury 1987, 1003-1007

- /94/ Robin J., Ann. Chim. (Paris) 10, 1955, 400
- /95/ Somiya S., Hirano S., Fukuyo H., Rept. RLEM NoO, 79 (1978)
- /96/ Levin E. M., Roth R. S., J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A68(2) 1964, 189
- /97/ Baumgartner I., "Gefügeausbildung in dotierter Zinkoxid-Keramik", Dissertation, Universität München 1983
- /98/ Männer R. G., "Reproduzierbarkeitsvergleich von reaktionsgesprühtem Zinkoxid, hergestellt aus Zinkacetat und Zinknitrat", Diplomarbeit, FH München 1987
- /99/ Gupta T. K., Coble R. L., J. Am. Ceram. Soc. 51(9) 1968, 521-528
- /100/ Dutta S. K., Spriggs R. M., J. Am. Ceram. Soc. 53(1) 1970, 61-62
- /101/ Moriyoshi Y., Ikegami T., Maruyama O., Shirasaki S., in: Proc. of Int. Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics 1978, Japan, 228-237
- /102/ Kobayashi K., Dordor P., Bonnet J. P., Salmon R., Hagenmüller P., J. Mater. Res. 2(4) 1987, 478-84
- /103/ Asokan T., Iyengar G. N. K., Nagabhushana G. R., J. Am. Ceram. Soc. 70(9) 1987, 643-650
- /104/ Trontelj M., Krasevec V., in: Science of Ceramics 14, Canterbury 1987, 915-920
- /105/ Wong J., Morris W. G., Am. Ceram. Soc. Bull. 53(11) 1974, 816-820
- /106/ Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., Sato K., J. Am. Ceram. Soc. 70(4) 1987, C-71
- /107/ Trontelj M., Kolar D., in: Science of Ceramics 9, Ed. by K. J. de Vries, The Netherlands 1977, 127-134
- /108/ Eda K., J. Appl. Phys. 56(10) 1984, 2948-2955
- /109/ Amiji N., Tanno Y., Okuma H., Kan M., Adv. Ceram. Mater. 1(3) 1986, 232-236
- /110/ Thies B., "Thermisches Verhalten von Zinkoxid-Varistoren unter besonderer Berücksichtigung von Inhomogenitäten", Dissertation, TH Aachen 1984
- /111/ Siemens "Edelgasgefüllte Überspannungsableiter Metalloxid-Varistoren SIOV, Lieferprogramm 1986/87
- /112/ Miyayama M., Yanagida H., in: Fine Ceramics, Ed. by Shinroku Saito, Elsevier Amsterdam 1988, 275-280
- /113/ Carlson W. G., Gupta T. K., Sweetana A., IEEE Transactions on Power Systems, Vol. PWRD-1, No.2, 1986, 67-74
- /114/ Vicaud A., IEEE Transactions on Power Systems, Vol. PWRD-1, No.2, 1986, 49-58

Fr. E. Ivers-Tiffée für die Anregung dieser Arbeit, für hilfreiche Diskussionen sowie für ihr stetes Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit,

Hrn. Dr. W. Holubarsch für die Möglichkeit, die Einrichtungen des Varistorlabors zu benutzen, für wichtige Diskussionsbeiträge und seine Unterstützung bei elektrischen Meßproblemen,

allen Mitarbeitern des Varistorlabors, insbesondere Hr. Dr. R. Bruchhaus und Hr. D. Cramer für hilfreiche Vorschläge und Diskussionen sowie für praktische Unterstützung,

Hrn. Dr. H. E. Göbel und Hr. Dr. G. Zorn für die Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen,

Hrn. Gorges für seine Geduld und Ausdauer bei den vielen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen,

Hrn. Dr. J. Schmid (Universität München) für die Hilfe bei der Auswertung der Röntgenlinienverbreiterung,

Fr. Dr. Schroth für die Emissionsspektralanalysen,

Fr. R. Männer für die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Diplomarbeit,

Fr. B. Koller für die Einführung in die Textverarbeitung,

allen Mitarbeitern der Abteilung AMF 2, besonders AMF 231, für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1985 bis Mai 1989 in den Siemens Forschungslaboratorien in München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Hrn. Prof. Dr. A. Weiß für die Betreuung der vorliegenden Arbeit, für wertvolle Anregungen und Diskussionen,

Hrn. Dr. H. Thomann und Hr. Dr. K. Kempter für die Möglichkeit, diese Arbeit in den Siemens Forschungslaboratorien durchzuführen, und für ihr Interesse am Fortgang der Arbeit,

Lebenslauf

08. 12. 1958 geboren in Hohenwart
- 9/65 - 7/69 Volksschule Hohenwart
- 9/69 - 6/78 Mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium,
Schrobenhausen
- 6/78 Abiturprüfung
- 11/78 Aufnahme des Studiums der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität, München
- 2/84 Diplom-Hauptprüfung
- 4/84 - 1/85 Diplomarbeit unter Anleitung v. Prof. Dr. A.
Weiß mit dem Thema: Herstellung und Eigenschaf-
ten von chemisch präparierten Modellsystemen für
Varistorkeramik
- 3/85 Beginn der vorliegenden Dissertation in den Sie-
mens Forschungslaboratorien unter Betreuung von
Prof. Dr. A. Weiß, Institut für Anorganische
Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

